

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 <sup>1)</sup> 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.)

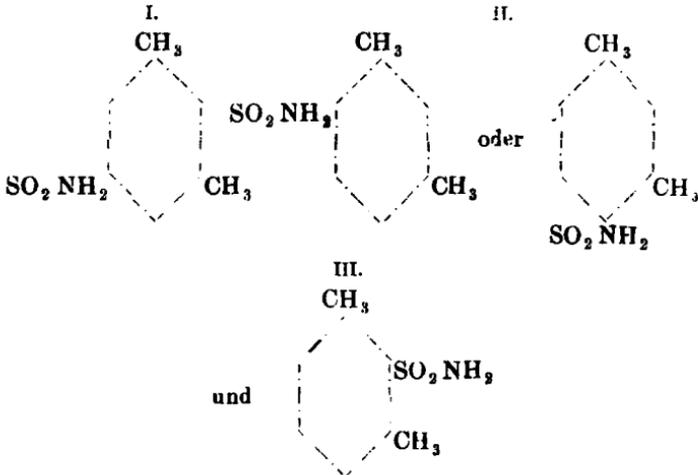
Die Resultate die bei der Oxydation der Sulfosäuren des Toluols und des Mesitylens erhalten wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Oxydation der Sulfosäuren der verschiedenen Modificationen des Xyols, Aufschluss über die Constitution dieser Säuren gewinnen könnte. Die Hauptschwierigkeit 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 <sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 184, 179.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie, 184, 179.

bei 132°, das andere bei 102°. Aus einem Gemisch von Metaxylo! und Paraxylo! könnte man nun die Bildung von vier Sulfamiden erwarten. Drei davon könnten vom Metaxylo! abgeleitet werden, nämlich:



und von dem Paraxylo!, wie gewöhnlich angenommen wird, lässt sich nur eins ableiten.

Nach den bisherigen Erfahrungen schien es am wahrscheinlichsten, dass aus dem Metaxylo! hauptsächlich die erste dieser Modificationen entstehen würde und dass nebenbei auch etwas von der zweiten oder dritten oder von beiden entstehen würde, denn es ist bekannt, dass die sauren Gruppen beim Eintritt in das Benzolmolekül gewöhnlich in die Parastellung gegen CH<sub>3</sub> treten, oder, wie man sagt, dass die sauren Gruppen die Methylgruppen fliehen.

Wir haben gefunden, dass aus dem gewöhnlichen Xylo! wenigstens drei gut charakterisirte Sulfamide erhalten werden können; es scheint sogar nach unseren letzten Versuchen, dass noch ein zweites Amid hierbei entsteht, doch braucht es weitere Versuche, um die Existenz dieses Amids festzustellen. Diejenige Modification, welche in Hauptmenge gebildet wird, ist eine von den zwei obenerwähnten, welche Jacobsen schon gefunden hat. Diese schmilzt bei 132°. Die zweite von Jacobsen erwähnte Verbindung, welche bei 102° (wir haben für die neue Verbindung 110° gefunden) schmilzt, entstand in ungefähr ein Viertel der Quantität der ersten, und die dritte Modification war in kleinster Quantität in dem Gemenge vorhanden.

Zum Zwecke der Trennung haben wir die rohen Sulfamide mit Wasser erhitzt. Hierbei scheidet sich immer ein Oel ab, während der ungeschmolzene Theil in Lösung geht. Nach dem Abgiessen der wässerigen Lösung krystallisirt daraus beim Abkühlen hauptsächlich das Amid vom Schmelzpunkt 132°. Durch Kochen mit mehr Wasser

geht das Oel auch in Lösung, und aus dieser Lösung krystallisirt hauptsächlich das Amid vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ . Durch Umkrystallisation lassen sich diese beiden Produkte rein erhalten. Die dritte Modification krystallisirt nicht, sondern besteht aus Warzen, welche sich sehr leicht von den krystallisirten Modificationen unterscheiden lassen. Die Trennung derselben von den anderen Amidem ist nicht sehr einfach, doch gelingt sie durch Anwendung von genügendem Material. Der Schmelzpunkt liegt nahe bei  $143^{\circ}$ . Wir werden wieder darauf zurückkommen, und werden dann etwas Näheres über einige Eigenthümlichkeiten in Betreff des Schmelzpunktes dieses Amids mittheilen. Vorläufig wollen wir nur die Versuche beschreiben, welche wir zur Oxydation der zwei krystallisirten Amide anstellten.

10 Gr. von dem Amid vom Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  wurden mit der nöthigen Menge des gewöhnlichen Oxydationsgemisches (Schwefelsäure und saures chromsaures Kalium) zusammengebracht. Die Masse wurde gelinde erwärmt. Bei ungefähr  $70^{\circ}$  fing eine Gasentwicklung an. Der Process ging dann ohne Erwärmung bis zum Ende fort und dauerte ungefähr zehn Minuten. Das Amid wurde dabei aufgelöst, und beim Abkühlen der Lösung schied sich nichts aus. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen, aber ohne irgend ein Produkt zu liefern. Es ist also klar, dass dieses Amid durch Chromsäure leicht und vollständig verbrannt wird. Einen Schluss auf die Constitution der Verbindung daraus zu ziehen, wäre gewagt, aber wenn wir die Resultate des Versuchs mit dem zweiten Amid in Betracht nehmen, glauben wir, dass die Constitution von beiden mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmt ist.

Das Amid vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  wurde mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch behandelt, und verhielt sich gegen dasselbe ganz verschieden von dem ersten. In diesem Falle fängt die Reaction nicht unter der Siedetemperatur an, und im Vergleich mit der vorigen ist sie sehr träge. Das Kochen wurde drei Tage lang fortgesetzt, bis das Oel, welches von dem geschmolzenen Amid herrührte, gänzlich verschwunden war. Nach dem Abkühlen und Verdünnen blieb dann ein weisses, krystallisirtes Produkt auf dem Filter; und nach einer Umkrystallisation aus Wasser war dasselbe rein. Es schmilzt bei  $235^{\circ}$ , und hat die Eigenschaften einer Säure. Es löst sich leicht in einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium, und aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Es löst sich ziemlich leicht in heissem, aber schwierig in kaltem Wasser. Aus der wässerigen Lösung setzt es sich in eigenthümlichen, dicken, zugespitzten, prismatischen Krystallen ab, welche zuweilen ziemlich gross werden.

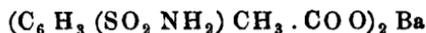
Durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium wurde sie in das Bariumsalz verwandelt. Dieses ist in Wasser leicht löslich, aber aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in einer compacten

Masse aus, welche aus sehr feinen, seidenartigen Nadeln besteht. Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet und dann analysirt. Das Salz enthält Krystallwasser, aber, da die Bedingungen, unter denen es getrocknet wurde, in den beiden Fällen verschieden waren, stimmten die Wasserbestimmungee nicht gut mit einander. Die folgenden Resultate sind daher diejenigen, welche wir mit dem vollständig getrockneten Salze erhielten. Die Wasserbestimmungen werden später in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden.

1) 0.3865 Gr. des getrockneten Salzes gaben 0.158 Gr.  $\text{BaSO}_4$   
= 0.092904 Gr. Ba.

2) 0.157 Gr. des getrockneten Salzes gaben 0.06475 Gr.  $\text{BaSO}_4$   
= 0.03807 Gr. Ba.

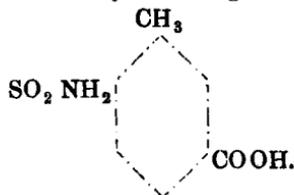
Diese Zahlen entsprechen 24.04 pCt., und 24.25 pCt. Ba, während die Formel



24.25 pCt. Ba verlangt.

Wir sehen also, dass das Produkt eine einbasische Säure ist, und da das Sulfamid nach Jacobsen von Metaxylole herkommt, so ist die Säure die Sulfaminmetatoluylsäure. Die Thatsache, dass nur eine Methylgruppe oxydirt wurde, obwohl wir sehr lange mit einem Ueberschuss des Oxydationsgemisches gekocht haben, zeigt mit Gewissheit, wie wir glauben, dass die Sulfamingruppe in dem Molekül nicht symmetrisch gegen die zwei Methylgruppen gestellt sein kann. Es ist schwer einzusehen, wie man das verschiedene Verhalten der zwei Methylgruppen anders erklären könnte. Ist nun aber die Sulfamingruppe verschieden gegen die Methylgruppen in dem Molekül gestellt, so ist von den drei möglichen Formeln, welche oben angegeben wurden, nur No. II. oder III. möglich, und da diese identisch sind, so haben wir den Beweis geliefert, dass in dem Amid vom Schmelzpunkt  $110^\circ$  die Sulfamingruppe sich in der Orthostelle gegen das eine Methyl und in der Parastelle gegen das andere Methyl befindet.

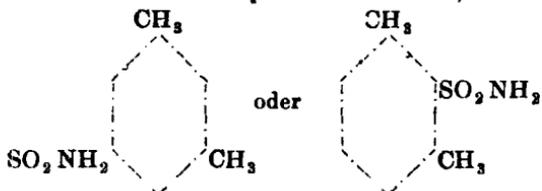
Es lässt sich kaum bezweifeln, dass bei der Oxydation das Paramethyl in Carboxyl übergeführt wird, während das Orthomethyl dem Einfluss des Oxydationsgemisches widersteht. Danach ist die Formel der erhaltenen Sulfaminmetatoluylsäure folgende



Wir werden die Säure in Metatoluylsäure verwandeln und versuchen, einige andere Umwandlungen derselben zu bewirken. Nament-

lich glauben wir, dass es möglich sein wird, durch Einführung des Carboxyls an die Stelle der Sulfamingruppe die Xylidinsäure darzustellen. Es wird ferner nicht schwer sein, etwas Licht auf die Constitution der Oxytoluylsäuren zu werfen.

Was das Amid vom Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  betrifft, so ist es entweder



das heisst, die Sulfamingruppe ist entweder in der Metastellung gegen die zwei Methylgruppen oder in der Orthostellung gegen die beiden. Da es aber als Hauptmenge entsteht, so scheint die erste Formel die wahrscheinlichere; ist diese Ansicht richtig, so sehen wir, dass die Körper der Metareihe sehr leicht durch Chromsäure verbrannt werden, doch braucht dieser Satz natürlich Bestätigung.

Wir setzen diese Untersuchung fort und werden alle drei (oder vier?) Amide genauer studiren. Es wird sich wahrscheinlich herausstellen, dass die warzige Modification vom Paraxylol her stammt, da die Derivate dieses Kohlenwasserstoffes sich im Allgemeinen von denen des Metaxylols dadurch unterscheiden, dass sie nicht gut krystallisiren. Ist es ein Derivat vom Paraxylol, so kann es nur eine Formel besitzen.

### 278. E. Hart und Ira Remsen: Ueber isomere Sulfosäuren aus Paranitrotoluol.

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

Von den vielen theoretisch möglichen Modificationen der Nitrotoluolsulfosäure sind bis jetzt drei gut bekannt und zwar folgende. Eine aus Paranitrotoluol, eine aus Orthonitrotoluol, die mit derjenigen, welche aus Paratoluolsulfosäure entsteht identisch ist, und eine aus Metanitroxylol. Die erste von diesen ist am sorgfältigsten untersucht worden. Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> haben sie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrotoluol dargestellt. In ihrer Abhandlung bemerken sie ausdrücklich, dass bei dieser Reaction nur eine Sulfosäure entsteht. Den Beweis dafür haben sie dadurch geliefert, dass sie die rohe Säure in das Bleisalz verwandelten und dann Löslichkeitsbestimmungen von der ersten und der letzten auskrystallisirten Portion machten. Da diese Bestimmungen dieselben Resultate lieferten, so schien der Schluss allerdings berechtigt.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 155, 11.