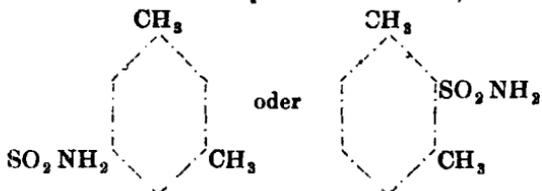


lich glauben wir, dass es möglich sein wird, durch Einführung des Carboxyls an die Stelle der Sulfamingruppe die Xylidinsäure darzustellen. Es wird ferner nicht schwer sein, etwas Licht auf die Constitution der Oxytoluylsäuren zu werfen.

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.

Seit der Zeit hat Ascher<sup>1)</sup> die von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Säure gebraucht um eine Dioxycbenzoësäure darzustellen. Ascher substituirt zuerst die Nitrogruppe durch Wasserstoff und zeigte, dass die so erhaltene Sulfosäure der Orthoreihe angehörte. Augenscheinlich wurde die Säure keiner Untersuchung unterworfen, um festzustellen, ob sie ein Individuum darstellte, sondern die ausdrückliche Bemerkung von Beilstein wurde als wahr angenommen.

Neulich haben wir nun bei der Darstellung der Paranitrotoluol-sulfosäure zum Zwecke einer eben angefangenen Untersuchung über isomere Nitrosulfobenzoësäuren einige Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass Beilstein und Kuhlberg's Bemerkung wenigstens nicht für alle Fälle berechtigt ist, dass, wenn man Paranitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, zwei verschiedene, isomere Säuren gebildet werden, und dass diese sich ziemlich leicht von einander trennen lassen.

Das Nitrotoluol, welches zuerst angewandt wurde, stammte aus der Fabrik von H. Trommsdorff, und schien ein beinahe reines Produkt zu sein. Es war gut krystallisirt und frei von öligen Beimengungen. Nach unserem Thermometer schmolz es bei 52°. Da man uns möglicherweise den Vorwurf machen könnte, dass dieses Nitrotoluol mit etwas von der isomeren Verbindung verunreinigt wäre, so haben wir die ganze Masse einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Darin löste sie sich auf und wurde theilweise in die Sulfosäure verwandelt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das unveränderte Nitrotoluol in Krystallen ab. Dieses wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und dann zu unseren weiteren Versuchen gebraucht. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise gereinigten Verbindung lag um einen Grad höher als der des ursprünglichen Produktes. In beiden Fällen waren die Resultate der Behandlung mit Schwefelsäure identisch, so dass es sicher ist, dass die Bildung der zwei Sulfosäuren nicht auf einer Verunreinigung unseres Nitrotoluols beruht.

Nach Behandlung des Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen und Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlen saurem Calcium, wurde die filtrirte Lösung zum Krystallisiren eingedampft. Zuerst schieden sich lange, schöne Nadeln aus und nur dieses eine Salz wurde beobachtet. Nach längerem Stehen aber waren zwei Arten von Krystallen sehr deutlich erkennbar. Diese waren, erstens die eben erwähnten Nadeln und ferner sehr schön ausgebildete, grosse, monoklinische Prismen. Die zwei Salze liessen sich durch mechanische Mittel beinahe vollständig von einander trennen. Nach der Trennung wurde jedes für sich umkrystallisirt und wieder in ihren charakteristischen Formen erhalten. Wiederholte Krystallisationen veränderte

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 649 und Annalen der Chemie 161, 1.

diese Formen nicht. Die Analysen zeigten, dass beide Salze die Calciumsalze von Nitrotoluolsulfosäuren sind. Das eine Salz enthält 6 Mol.  $H_2O$ , das andere nur  $4H_2O$ .

Die Analysen der Nadeln ergaben folgende Resultate:

1) 0.2672 Gr. verloren 0.0349 Gr. bei  $200^\circ$ , und gaben dann 0.0639 Gr.  $CaSO_4 = 0.018793$  Gr. Ca.

2) 0.4345 Gr. verloren 0.056 Gr. bei  $200^\circ$ , und gaben dann  $CaSO_4 = 0.03109$  Gr. Ca.

Diese Resultate entsprechen 7.04 pCt. und 7.16 pCt. Ca, und 13.06 pCt. und 12.89 pCt.  $H_2O$ .

Die Formel



verlangt 7.35 pCt. Ca, und 13.23 pCt.  $H_2O$ .

Die Analysen der monoklinischen Prismen ergaben folgende Resultate:

1) 0.5758 Gr. gaben 0.1312 Gr.  $CaSO_4 = 0.03858$  Gr. Ca.

2) 0.6663 Gr. gaben 0.1507 Gr.  $CaSO_4 = 0.04432$  Gr. Ca.

3) 0.5019 Gr. verloren 0.0942 Gr.  $H_2O$  bei  $200^\circ$ .

Die Zahlen entsprechen 6.70 pCt. und 6.65 pCt. Ca, und 18.78 pCt.  $H_2O$ .

Die Formel

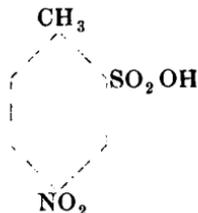


verlangt 6.89 pCt. Ca und 18.62 pCt.  $H_2O$ .

Wir haben die Säuren von denen diese Salze abstammen noch nicht untersucht; da aber die Nadeln gewöhnlich in etwas grösserer Quantität als die Prismen entstehen, so glauben wir, dass jene sich von der Säure ableiten, welche von Beilstein und Kuhlberg beschrieben und später von Fr. Teussen<sup>1)</sup> studirt wurden.

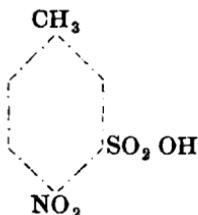
Die Quantität des zweiten Salzes im Verhältniss zu dem ersten war gross und bildete in einem Versuche völlig die Hälfte des Gemenges. Diese Thatsache beweist, dass die Bildung von zwei Säuren nicht durch eine mögliche Verunreinigung unseres Nitrotoluols verursacht wurde.

Da Ascher gezeigt hat, dass die bekannte Sulfosäure folgende Constitution besitzt



<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 55.

so bleibt für die zweite von uns aufgefundenene Modification nur die Formel



übrig.

Wir werden unsere Versuche fortsetzen und hoffen die neue Säure in Protocatechusäure verwandeln zu können. Diese Umwandlung ist möglich, wenn obige Formel die Constitution unserer Säure ausdrückt, und wenn ferner die gewöhnlich für die Protocatechusäure angenommene Formel richtig ist.

#### 274. F. R. Japp u. G. Schultz: Ueber das Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einigen neueren technisch-chemischen Lehrbüchern<sup>1)</sup> findet sich die Angabe, dass Rohanthracen einen Kohlenwasserstoff Parannaphtalin von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9 \cdot CH_3$  (Methylanthracen) enthalte. Die Quelle, aus der diese Notiz geschöpft, ist die alte Untersuchung von Dumas und Laurent<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1832. Spätere Forschungen<sup>3)</sup> haben jedoch dargelegt, dass die genannten Chemiker mit unreinem Anthracen gearbeitet haben, dass also dem von ihnen beschriebenen Kohlenwasserstoff Parannaphtalin die Formel  $C_{14}H_{10}$  zukommt. Seit dem Jahre 1832 ist kein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}$  unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen gefunden worden.

Vor einiger Zeit haben nun J. Weiler<sup>4)</sup> und O. Fischer<sup>5)</sup> fast gleichzeitig zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{12}$  erhalten, welche von ihnen als identisch erkannt wurden. Den Eigenschaften nach dem Anthracen sehr ähnlich unterscheiden sie von diesem sich wesentlich dadurch, dass sie bei der Oxydation eine sehr charakteristische Säure (Anthrachinon-Carbonsäure) liefern, während bekannt-

<sup>1)</sup> Ch. Girard et G. de Laire: *Traité des dérivés de la houille*, p. 84; A. Wurtz: *Progrès de l'industrie des matières colorantes*, p. 16.

<sup>2)</sup> *Ann. chim. et phys.* [3] L, 187.

<sup>3)</sup> Wir verweisen auf die Einleitung zu der Abhandlung von Gräbe und Liebermann über Anthracen und Alizarin *Annalen Suppl.* VII, 258.

<sup>4)</sup> *Diese Berichte* VII, 1185.

<sup>5)</sup> *Diese Berichte* VII, 1195.