

In Betreff der Säure vom Schmelzpunkt 120—121° wagen wir nicht eine Meinung auszusprechen. Analysen der Säure und ihres Salzes werden nicht erwähnt. Ist es möglich, dass sie nicht eine Chlorparatoluylsäure sei? Wir warten mit Interesse auf weitere Mittheilungen über diese Reihe merkwürdiger Thatsachen.

47. Malvern W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

II. Mittheilung.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir die Trennung der Sulfamide besprochen, welche mittelst der bekannten Reaction aus gewöhnlichem Steinkohlentheerxylool entstehen. Zwei krystallinische Verbindungen wurden erwähnt, wovon die eine in unreinem Zustande bei 132° schmolz, während die zweite bei 110° schmolz. Wir haben seitdem diese beiden Verbindungen in reinem Zustande erhalten und können im Allgemeinen die späteren Angaben von Jacobsen²⁾ bestätigen. Das erste Amid schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 137.5—138°; für das zweite Amid haben wir niemals einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100° beobachtet, während Jacobsen³⁾ 95—96° als den richtigen Schmelzpunkt für diese Verbindung angiebt. In unserer ersten Mittheilung wurde ferner die Bildung eines dritten Amids erwähnt. Es wurde als eine in warzigen Massen sich absetzende Verbindung, vom Schmelzpunkt 143°, beschrieben. Wir haben diesen Körper nicht rein erhalten, haben aber den Beweis geliefert, dass er sich vom Paraxylool ableitet. Der Körper, den wir als ein mögliches viertes Amid betrachteten, erwies sich als das erste Amid (Schmelzpunkt 137.5—138°). Die drei erwähnten Verbindungen waren die einzigen, die wir als Produkte der Reactionen finden konnten. Wir haben mit grossen Quantitäten gearbeitet und die grösste Sorgfalt darauf verwendet, alle Produkte, die vorhanden waren, zu isoliren. Wir haben aber, wie gesagt, durchaus nicht mehr als die drei Amide finden können.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Notiz⁴⁾, wird die Bildung einer Säure verschieden von der Sulfaminmetatoluylsäure kurz besprochen. Wir haben jetzt eine grössere Menge dieser Säure durch Oxydation des dritten Amids erhalten. 7.5 Gr. Amid wurden mit

¹⁾ Diese Berichte X, 1042.

²⁾ Ebend. X, 1015.

³⁾ Loc. cit.

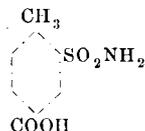
⁴⁾ Diese Berichte X, 1200.

20 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und den gewöhnlichen Quantitäten von H_2SO_4 und H_2O behandelt. Nach einigen Stunden schied sich ein krystallirter Körper aus, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Um ihn von etwa vorhandenem noxydirten Amid zu trennen, wurde er zweimal aus Wasser krystallisirt, und dann in verdünntem Natriumcarbonat aufgelöst. Diese Lösung konnte auf ein kleines Volumen eingedampft werden, ohne dass das Salz sich ausschied, während das vorhandene ungebundene Amid auskrystallisirte. Nach dem Abfiltriren und Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure fällt die reine Säure aus. Wir haben diese Reinigungsmethode in jeder Beziehung sehr werthvoll gefunden.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in langen, seidenartigen Nadeln von grosser Schönheit. Sie schmilzt bei 267° , ist in kaltem Wasser schwer und in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Sie ist in kaltem sowohl wie in heissem Alkohol leicht löslich; in Aether, selbst in heissem, beinahe unlöslich.

Diese Säure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre mit concentrirter Salzsäure auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten setzte sich eine krystallinische Masse in der Röhre ab. Diese wurde abfiltrirt und gereinigt und erwies sich als Paratoluylsäure. Die Paratoluylsäure wurde ferner mit dem Chromsäuregemisch oxydirt und dadurch in eine Säure verwandelt, welche die Eigenschaften der Terephtalensäure besass. Wir schliessen daher, dass die neue Säure Sulfaminparatoluylsäure ist. Die Analysen einer Reihe von Salzen zeigen mit Gewissheit, dass sie eine Sulfaminoluylsäure ist, und die Bildung von Paratoluylsäure durch Zersetzung mit Salzsäure zeigte, dass sie ein Derivat der Paratoluylsäure ist. Es bleibt nur zu bestimmen, an welcher Stelle die Sulfamingruppe sich befindet.

Wir glauben auf Grund unserer früheren Untersuchungen behaupten zu können, dass die Sulfamingruppe in der Orthostelle gegen die Methylgruppe steht, und dass daher diese Methylgruppe nicht oxydirt wird. Die Constitution wird also durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Bariumsalz $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, compacten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden.		Berechnet.	
H_2O	5.73 u.	6.07 pCt.	5.99	pCt.
Ba	23.73 u.	22.96 -	22.79	-

Das Calciumsalz $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot COO)_2Ca + 4H_2O$,

krystallisirt aus Wasser in compacten Nadeln, welche Perlmutterglanz zeigten.

	Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O	13.33 u. 13.32 pCt.	13.33 pCt.
Ca	7.54 u. 7.54 -	7.41 -

Das Mangansalz (C₆H₃ · CH₃ · SO₂NH₂ · COO)₂Mn + 5 H₂O, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O	15.83 u. 15.59 pCt.	15.70 pCt.
Mn	9.79 u. 9.67 -	9.60 -

Wir setzen das Studium der Sulfaminparatoluylsäure fort. Es sind besonders zwei Umwandlungen derselben, welche wir zu verwirklichen hoffen, einerseits in eine Oxytoluylsäure und andererseits in eine zweibasische Carbonsäure. Letztere wäre mit der Xylidin-säure isomerisch.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung über die Sulfaminmetatoluylsäure haben wir einige neue Thatsachen festgestellt, welche im Folgenden beschrieben werden.

Die Säure schmilzt bei 248° und nicht bei 235°, wie früher falsch angegeben wurde. Sie ist in Alkohol leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung in eigenthümlichen, gebogenen Prismen, in Aether, wie die isomere Säure, beinahe unlöslich. Mit concentrirter Salzsäure über 140° erhitzt, wird sie zersetzt, während unterhalb 140° keine Veränderung stattfindet. Mit verdünnter Salzsäure wurden ähnliche Resultate erhalten; es konnte keine Metatoluylsäure daraus dargestellt werden.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in zarten Nadeln.

Das Kupfersalz krystallisirt in feinen Nadeln. Wird seine Lösung durch Kochen eingedampft, so findet theilweise Zersetzung statt und ein hellblaues, schwer lösliches Pulver wird niedergeschlagen.

Das Kobaltsalz krystallisirt in kleinen, compacten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Calciumsalz (C₆H₃ · CH₃ · SO₂NH₂COO)₂Ca + 1½ H₂O, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.38 u. 5.40 pCt.	5.45 pCt.
Ca	8.21 u. 8.18 -	8.08 -

Das Silbersalz lässt sich aus Wasser krystallisiren und bildet dann schöne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	33.43 u. 33.33 pCt.	33.54 pCt.

Nach unseren letzten Bestimmungen enthält das Bariumsalz fünf Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	13.77 u. 13.82 pCt.	13.74 pCt.

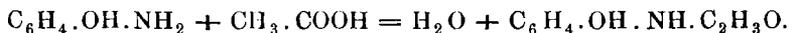
Schliesslich haben wir einige Versuche über die Oxydation der Xylolsulfamide mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung begonnen. Wir haben schon eine dritte Säure isolirt. Diese Säure ist in Wasser leicht löslich und besitzt stark saure Eigenschaften. Wir sind mit ihrer Untersuchung beschäftigt. Sie wird sich wahrscheinlich als eine zweibasische Säure erweisen, und, wie wir glauben, leitet sie sich von dem Amid, das bei 137.5—138° schmilzt, ab.

48. H. N. Morse: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Acetylamidophenole.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ortho- und Paranitrophenol wurden zur Darstellung der entsprechenden Amidverbindungen mit Zinn und Eisessig behandelt. Etwas mehr als die berechnete Menge Eisessig wurde angewandt. Essigsäure wurde wegen der Leichtigkeit, mit der sich das Zinn aus der essigsäuren Lösung entfernen lässt, der Salzsäure vorgezogen.

Die Reaction ging rasch vor sich. Aber anstatt des erwarteten essigsäuren Salzes des Amidophenols hatte sich in beiden Fällen ein Acetylamidophenol gebildet:



Ladenburg¹⁾ hat früher auf andere Weise das Acetylderivat des Orthoamidophenols erhalten. Die Acetylverbindung durch obige Reaction erhalten, besass die Eigenschaften der von Ladenburg beschriebenen Verbindung. Die Identität der zwei Körper wurde ferner durch die Analyse bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	63.30 pCt.	63.57 pCt.
H	6.82 -	5.96 -

Das Paracetylamidophenol krystallisirt in grossen, weissen Prismen, welche augenscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heissem und in Alkohol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 179°. Durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure wird es in das salzsaure Salz des Paramidophenols und Essigsäure verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1526.