

112. M. W. Iles u. Ira Rømsen: Ueber die Oxydation der Xylol-sulfosamide.

III. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir angedeutet, dass wir beabsichtigten, die Parasulfamintoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in die entsprechende Oxysäure überzuführen.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst das Kaliumsalz der Säure dargestellt und dann mittelst der gewöhnlichen Methode die Ueberführung in die Oxysäure bewirkt. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als noch Ammoniak entwich. Die Masse färbte sich sehr wenig und lieferte eine beinahe vollständig farblose, wässrige Lösung. Beim Zusatz von Salzsäure entwickelte sich Schwefeldioxyd, und es schied sich die neue Säure theilweise schon in der Hitze aus. Die Säure ist weiss und krystallinisch. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die Verbindung abfiltrirt und dann aus Wasser krystallisirt. Sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, welches an das der Salicylsäure erinnert. Sie erscheint in langen, feinen Nadeln, welche von einem Centralpunkte ausgehen.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, aber nicht sehr stark. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie lässt sich sublimiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—170° (uncorr.)

Folgende Salze sind dargestellt und analysirt worden:

Das Calciumsalz $(C_6H_3.OH.CH_3COO)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, kugelförmigen Massen, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

	Gefunden.		Berechnet.
H ₂ O	13.71	13.63 pCt.	13.50 pCt.
Ca	10.15	10.09 -	10.00 -

Das Bariumsalz $(C_6H_3.OH.CH_3.COO)_2Ba + 3H_2O$ ist nicht so leicht löslich als das Calciumsalz und krystallisirt in kugelförmigen Massen, welche einen Perlmutterglanz zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
H ₂ O	10.67	10.68 pCt.	10.95 pCt.
Ba	27.84	27.80 -	27.78 -

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber. Der Niederschlag löst

¹⁾ Diese Berichte X, 1042.

sich in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in compacten Krystallen ab.

Das Mangansalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, compacten, hellbraunen Prismen.

Das Kupfersalz krystallisirt in dunkelgrünen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen, und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Oxytoluylsäure wird durch Salpetersäure leicht in eine gelbe, bei 85° schmelzende Verbindung verwandelt. Diese lässt sich aus Wasser krystallisiren, und ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort und werden natürlich alle denkbaren Versuche ausführen, um ihre Constitution festzustellen. Wir beabsichtigen zunächst die Carboxylgruppe abzuspalten, um das entsprechende Kresol zu erhalten. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die γ -Kresotinsäure, welche von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ durch Einwirkung von Kohlendioxyd und Natrium auf γ -Kresol (aus Thymol) erhalten wurde, im Allgemeinen dieselben Eigenschaften besitzt wie unsere Säure. Erstere schmilzt bei $168-173^{\circ}$, krystallisirt in Nadeln und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Da nun das γ -Kresol durch Abspalten von Propylen von Thymol entsteht, so schliesst man, dass es der Metareihe angehört. Nach der Formel, die wir früher²⁾ für die Parasulfamintoluylsäure angenommen haben, ist aber unsere Oxytoluylsäure ein Derivat des Orthokresols. Nach Jacobsen³⁾ wäre unsere Formel⁴⁾ unrichtig, aber die Oxytoluylsäure bleibt doch in beiden Fällen ein Derivat des Orthokresols. Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen wird es wahrscheinlich nöthig sein, die Säure von Engelhardt und Latschinoff von Neuem darzustellen und etwas näher zu untersuchen. Unsere Säure lässt sich leicht in beliebiger Quantität darstellen, da die Ueberführung der Parasulfamintoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat quantitativ verläuft und die Darstellung der Sulfaminsäure eine sehr gute Ausbeute liefert. Wir waren im Besitz von beinahe 60 Gr. der vollständig reinen Säure, welche ganz genau bei $247\frac{1}{2}^{\circ}$ (uncorr.) schmolz.

Unsere Methode gestattet uns leicht die Darstellung einer zweiten Oxytoluylsäure aus der Sulfaminparatoluylsäure⁵⁾. Diese Säure, welche wir bald in Untersuchung nehmen wollen, wird wahrscheinlich mit einer der bekannten Oxytoluylsäuren identisch sein. Da wir aber voraussichtlich grosse Mengen bekommen können, so wollen wir sie gründlich untersuchen.

1) Zeitschrift für Chemie, N. F. 5, 623.

2) Diese Berichte, X, 1042.

3) Ebendasselbst XI, 17.

4) Siehe folgende Mittheilung.

5) Diese Berichte, XI.

Wie wir früher angegeben haben, ist die Parasulfamintoluylsäure das einzige Produkt, welches aus dem bei 96° schmelzenden Xylol-sulfamide mittelst Chromsäure erhalten worden. Mittelst einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium aber wird dieses Amid, oder auch die Parasulfamintoluylsäure, in eine zweibasische Säure, eine Sulfaminisophtalsäure übergeführt. Nach dem Abfiltriren des bei der Oxydation sich bildenden Manganhydroxyds erhält man eine farblose Flüssigkeit. Diese wurde eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es bildete sich gleich ein krystallinischer Niederschlag, der einmal aus Wasser krystallisirt, aus langen, weissen Nadeln bestand. Die Analyse ergab das unerwartete Resultat, dass diese Verbindung das saure Kaliumsalz ist. Die Formel ist

$$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOK} + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

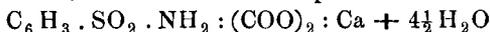
	Gefunden.		Berechnet.
H ₂ O	11.19	11.34 pCt.	11.28 pCt.
K	12.27	12.07 -	12.22 -

Dieses Salz lässt sich nur durch die stärksten Säuren und dann mit Schwierigkeit zersetzen. Die Lösung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure behandelt, setzt beim Erkalten noch das Salz ab. Versetzt man die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit einer Lösung von Chlorbarium, so fällt das neutrale Bariumsalz der Sulfaminisophtalsäure als ein sehr schwer löslicher, krystallisirter Körper heraus. Das Salz wird am besten und beinahe vollständig durch Kochen der Lösung abgeschieden. Es enthält 1½ Mol. H₂O.

	Gefunden.			Berechnet.
H ₂ O	6.73	6.39	— pCt.	6.67 pCt.
Ba	35.25	33.73	33.36 -	33.36 -

Die freie Säure wird am besten auf die Weise erhalten, dass man das neutrale Bariumsalz mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Nach dem Verdünnen und dem Abfiltriren des schwefelsauren Bariums wird die Lösung eingedampft und beim Erkalten krystallisirt die Säure in kurzen Nadeln heraus. Sie ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 282—284° (uncorr.).

Das Calciumsalz der Sulfaminisophtalsäure



ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in grossen, compacten, scheinbar monoklinischen Prismen. Es verliert das Krystallwasser beim Liegen an der Luft.

	Gefunden.		Berechnet.
H ₂ O	22.43	22.04 pCt.	22.25 pCt.
Ca	11.11	10.85 -	10.99 -

Das Silbersalz ist amorph und in Wasser sehr schwer löslich.

Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort und werden unter Anderem versuchen, durch Schmelzen mit Kalihydrat und mit ameis-

saurem Natrium eine Oxyisophthalsäure und eine dreibasische Säure zu erhalten.

Wie die Parasulfamintoluylsäure durch Oxydation mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kalium in eine zweibasische Säure übergeht, so liefert die Sulfaminparatoluylsäure durch gleiche Behandlung eine Säure, welche wahrscheinlich eine Sulfaminerephtalsäure ist. Ein saures Kaliumsalz wurde erhalten, welches ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Salz der Sulfaminisophthalsäure besitzt. Das Bariumsalz ist auch sehr schwer löslich, kann aber in Nadeln erhalten werden, wodurch es sich von dem oben beschriebenen Bariumsalz unterscheidet.

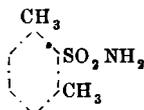
Diese Säure wird auch sobald als möglich in grösserer Menge dargestellt und einer genauen Untersuchung unterworfen werden.

113. Ira Remsen: Ueber die Formeln der Xyloisulfamide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Versuche, welche an Genauigkeit Nichts zu wünschen übrig lassen, leitet Jacobsen ¹⁾ für das bei 96° schmelzende Sulfamid des Xylois die Formel



ab; und für das bei 137° schmelzende Amid die Formel



Aus den Resultaten von Versuchen, welche von Hall ²⁾ und Iles ³⁾ ausgeführt wurden, habe ich eine andere Formel für dieselben Verbindungen abgeleitet. Beide Formeln können nicht richtig sein. Es fragt sich nun, welche die wahrscheinlicheren sind. Die meisten Chemiker werden natürlich die Formeln von Jacobsen als die wahrscheinlicheren annehmen, und ich muss gestehen, ich sehe nicht ein, wie man die beschriebenen Umwandlungen durch andere Formeln erklären kann.

¹⁾ Diese Berichte XI, 17.

²⁾ Ebendasselbst X, 1039.

³⁾ Ebendasselbst X, 1042.