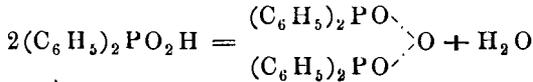
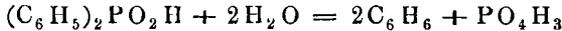


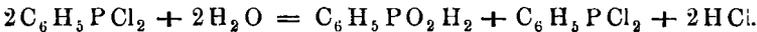
die sich leicht in grossen Krystallen, wie es scheint des triklinen Systems, erhalten lässt. Bei 230° verlieren zwei Mol. derselben 1 Mol. Wasser (4.86 pCt. ber. 4.12) indem Anhydrid entsteht:



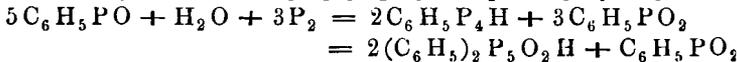
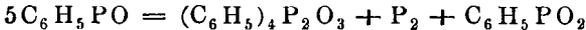
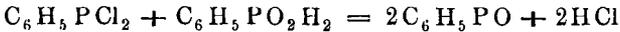
Die löslichen Salze der Säure krystallisiren ebenfalls sehr gut, am besten das Calciumsalz  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  (triklin). Es ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heissem, so dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen breiartig erstarrt. Der Aethyläther bildet farblose Nadeln die bei 165° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt die Säure Phosphorsäure und Benzol:



Ganz die nämlichen Produkte die bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  entstehen, bilden sich auch bei der Einwirkung von phosphenyliker Säure auf Phosphenylchlorid. Wahrscheinlich entsteht daher zuerst diese:



Bei der Reaction spaltet sich offenbar durch die Bildung der Diphenylphosphinsäure Phosphor ab, der aber nicht frei wird, sondern die gelben, phosphorreichen Substanzen bildet:



Die Anhydride  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  geben dann mit Wasser Diphenylphosphinsäure und Phosphenylsäure. Aus dem Vorhandensein von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  erklärt es sich, dass so nur wenig  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H}$  aber viel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}_5\text{O}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  gebildet wird.

Karlsruhe, April 1878.

## 226. Malvern W Iles und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

### IV. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]  
(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Anfang dieser Untersuchung arbeiteten wir mit zwei scheinbar gut characterisirten Xylolsulfamiden, welche in ihren Eigenschaften beinahe vollständig mit den von Jacobsen beschriebenen Amiden übereinstimmten. Da wir nicht die Sulfamide selbst, sondern ihr Verhalten bei der Oxydation studiren wollten, haben wir damals keine sehr grosse Sorgfalt auf die Reindarstellung dieser Körper verwendet.

Wie die späteren Untersuchungen von Jacobsen und von uns gezeigt haben, waren die Amide, die wir benutzten nicht rein, sondern beide enthielten etwas von dem anderen beigemischt. Wir fanden, dass das Amid, welches bei 132° schmilzt, durch Chromsäure schnell verbrannt wurde. Wie wir aber das Amid, welches bei 110° schmilzt, der Einwirkung von dem Chromsäuregemisch unterwarfen, waren die beobachteten Erscheinungen ganz verschieden von den, welche bei der Oxydation des ersteren Amids beobachtet wurden. Wir fanden, dass „die Reaction nicht unter der Siedetemperatur“ anfang und dass sie sehr träge war. „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“. Dieses Produkt war unsere Sulfaminmetatoluylsäure.

Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir bei der Darstellung der neuen Säure in grösserer Menge immer das zuerst erhaltene, rohe Gemisch von Xylolsulfoamiden auf folgende Weise behandelt. Es wurde mit Wasser gekocht. Dabei schied sich das niedriger schmelzende Amid als ein Oel am Boden des Gefässes aus, während das höher schmelzende in Lösung ging. Das so erhaltene Oel wurde nun verschiedenemal auf die beschriebene Weise behandelt und dann zur Oxydation verwendet.

Daraus haben wir den Haupttheil der Sulfaminmetatoluylsäure erhalten. Wir haben aber natürlich viel von dem höher schmelzenden Amid gesammelt, und, da wir wussten, dass etwas von der niedrig schmelzenden Verbindung darin enthalten war, haben wir auch das Gemisch der Oxydation unterworfen. Wir bekamen durchaus nicht soviel von der Säure als aus dem erwähnten Oel.

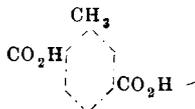
Wir haben diese lange Erklärung für nöthig gehalten, da, wie wir eben gefunden haben, wir dennoch im Irrthum gewesen sind, in Betreff des Zusammenhanges zwischen den zwei Amiden und der gebildeten Säure. Wir haben immer angenommen, dass die Säure aus dem niedrig schmelzenden Amid entstammt, und, wie man aus obiger Erzählung sieht, war die Annahme nicht ganz ungerechtfertigt. Nimmt man aber ganz reines Amid vom Schmelzpunkt 137°, so bekommt man durch Oxydation die Sulfaminmetatoluylsäure, während die Oxydation des reinen Amids vom Schmelzpunkt 95—96° ganz anders verläuft, und wenn irgend ein Oxydationsprodukt daraus entsteht, so ist es jedenfalls in sehr kleiner Menge.

Nun erklären sich ganz leicht die scheinbaren Anomalien, welche wir vor Kurzem besprochen haben. Die Formel, welche wir früher für das Amid vom Schmelzpunkt 95—96° auf Grund unserer Untersuchungen angenommen haben, muss jetzt mit derselben Berech-

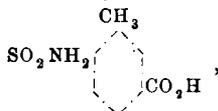
tigung für das andere Amid angenommen werden. Aber diese Formel ist dieselbe, welche Jacobsen <sup>1)</sup> durch eine ganz andere Methode als richtig erkannt hat, und die Versuche von Jacobsen liefern uns eine willkommene Bestätigung der Richtigkeit unserer Anschauungsweise.

Wir haben also in dem Amid, welches die Säure liefert, eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Orthostellung gegen die Sulfamidgruppe, und die zweite in der Parastellung. Bis dahin ist Alles klar. Nun sagen wir, es ist die CH<sub>3</sub>-Gruppe, welche oxydirt, während die andere durch die Sulfamidgruppe geschützt wird. Das ist natürlich nur eine Meinung, aber wir sind jetzt im Stande, vollständig befriedigende Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht zu geben.

Durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron geht die Sulfaminmetatoluylsäure in Xylidinsäure über, eine Thatsache, welche wir in unserer ersten Mittheilung voraussagten. Die Ausbeute war nicht gross, aber hinlänglich zur Erkennung der Säure. Die Säure zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzpunkt wie die Xylidinsäure und lieferte das in der Hitze in Wasser so schwer lösliche Zinksalz, welches Jacobsen beschrieben hat. Aber die Xylidinsäure hat die Formel

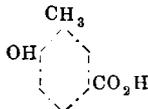


Deshalb ist die Sulfaminmetatoluylsäure



wie schon angenommen.

Ferner geht die Sulfaminmetatoluylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat ganz glatt in eine Oxytoluylsäure über, für welche wir die Formel



aufstellten. Alle Versuche, die wir ausgeführt haben, um die Structur festzustellen, deuten auf die Richtigkeit der gegebenen Formel. Sie steht in engem Zusammenhange mit einer zweibasischen Säure, deren Formel durch die Versuche von Tiemann und Reimer <sup>2)</sup> und von Ost <sup>3)</sup> bekannt ist. Wir haben auch durch Erhitzen mit gebranntem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 19.

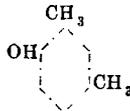
<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 1571.

<sup>3)</sup> Journal für praktische Chemie, N. F. 14, 103.

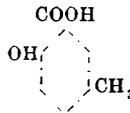
Kalk die Säure ganz glatt in  $\text{CO}_2$  und Orthokresol gespalten. Das Orthokresol wurde durch Schmelzen mit Kalihydrat vollständig in Salicylsäure übergeführt. Die Salicylsäure gab mit Eisenchlorid die charakteristische Färbung; sie krystallisierte in langen Nadeln, und schmolz ganz genau bei  $155^\circ$ . Die Benzoylverbindung des Kresols ist flüssig und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass wir Orthokresol in den Händen hatten. Salicylsäure war auch das einzige Produkt, welches aus dem Orthokresol erhalten wurde. Wir konnten keine Spur von Paraoxybenzoesäure finden.

Aus den Resultaten der beschriebenen Versuche sind wir also im Stande, den Schluss zu ziehen, dass bei der Oxydation des Xylol-sulfamids vom Schmelzpunkt  $137^\circ$  mittelst Chromsäure die Sulfamidgruppe die Orthomethylgruppe schützt.

In dem uns eben zugekommenen vierten Hefte der Berichte beschreibt nun Jacobsen eine Oxytoluylsäure, welche er durch Schmelzen des Xylenols



mit Kalihydrat erhalten hat. Man würde hier vielleicht die Bildung der von uns beschriebenen Oxytoluylsäure erwarten, aber eine isomere Säure von der Formel



könnte auch gebildet werden. Vergleicht man die Beschreibungen der zwei Oxytoluylsäuren, so sieht man, dass die zwei Isomeren wirklich vorliegen. Jacobsen hat auch letztere Formel für seine Säure angenommen.

Das Bariumsalz der Jacobsen'schen Säure enthält  $2\text{H}_2\text{O}$ , das unserige enthält  $3\text{H}_2\text{O}$ . Das normale Kupfersalz der ersteren wurde nicht erhalten; wir haben dagegen ein sehr charakteristisches, gut krystallisiertes Salz von der Formel



dargestellt. Was den Schmelzpunkt betrifft, so finden wir einen grossen Unterschied zwischen den zwei Säuren. Wir haben früher angegeben, dass unsere sublimierte Säure bei  $165\text{--}166^\circ$  schmilzt. Dies ist auch ganz richtig. Es scheint aber, dass eine kleine Zersetzung bei der Sublimation stattfindet, denn die vollständig gereinigte, krystallisierte und nachher bei  $100^\circ$  getrocknete Säure schmilzt bei  $170.5^\circ\text{--}171.5^\circ$  (uncorrig.). Dies gilt nur für die bei  $100^\circ$  getrocknete Säure, denn, aus Wasser krystallisiert enthält sie Krystallwasser,

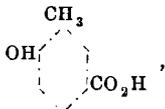
und mit dem Krystallwasser schmilzt sie bei  $146.5^{\circ}$ — $147^{\circ}$  (uncorrig.) Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verändert sich das Aussehen der Krystalle, indem sie weiss und undurchsichtig werden. Wir haben bis jetzt die Menge dieses Krystallwassers nicht bestimmt, aber wir sind noch mit der ausführlichen Untersuchung der Säure beschäftigt.

Für Jacobsen's Säure scheint ferner eine ganz merkwürdige Umwandlung charakteristisch zu sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $185^{\circ}$  spaltet sie sich in  $\text{CO}_2$  und Parakresol, während beim Erhitzen mit  $\text{CaO}$  dieselbe Säure  $\text{CO}_2$  und Orthokresol liefert. Es muss also hier eine molekulare Umwandlung stattfinden. Jacobsen nimmt an, dass diese Umlagerung bei der letzteren Reaction stattfindet, und dass die erstere normal verläuft. Der Hauptgrund dafür liegt darin, dass Engelhardt und Latschinoff<sup>1)</sup> aus Parakresol eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt  $147$ — $150^{\circ}$  erhielten, welche Jacobsen für „zweifelloos identisch“ mit seiner Säure erklärt.

Es kann nicht unsere Sache sein, die besprochene merkwürdige Umwandlung zu erklären. Es genügt für uns, gegenwärtig zu wissen, dass unsere Säure sich anders verhält. Wir haben schon oben angegeben, dass beim Erhitzen mit Kalk unsere Säure ganz glatt in  $\text{CO}_2$  und Orthokresol gespalten wird. Wir haben nun denselben Versuch mit Salzsäure ausgeführt, und dasselbe Resultat erhalten.

Die Säure wurde mit concentrirter, wässriger Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre etwa eine halbe Stunde lang auf  $180$ — $187^{\circ}$  erhitzt. Die Spaltung fand sehr leicht statt. Das Kresol wurde durch Aether ausgezogen und dann mit Kalihydrat geschmolzen. Das einzige Produkt der Schmelzoperation, welches wir finden konnten, war Salicylsäure. Diese wurde durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Sie schied sich in langen, glänzenden Nadeln aus, welche bei  $155^{\circ}$  schmolzen. Sie liessen sich leicht sublimiren und schmolzen nach der Sublimation auch bei  $155^{\circ}$ . Die Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid die charakteristische Violettfärbung. Wir konnten keine Spur von Paraoxybenzoësäure finden.

Offenbar haben wir es hier mit zwei verschiedenen Oxytoluyl-Reihe zu thun. Vorläufig ist für uns Hauptsache, dass eine ganze säuren glatter Versuche deutlich und einstimmig für die Formel, die wir für unsere Oxytoluylsäure angenommen haben,



sprechen.

Baltimore, Ver. Staat., den 10. April 1878.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 712.