

## 227. Oscar Jacobsen: Zur Constitution der Metaxyloisulfonsäuren.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure, welche das bei  $137^{\circ}$  schmelzende Amid liefert, habe ich durch folgende Uebergänge die Stellung 1, 3, 4 der Seitenketten festgestellt:

1) Ihr Kaliumsalz giebt beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der Xylylsäure.

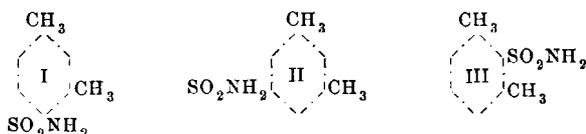
2) Ebenso entsteht Xylylsäure beim Schmelzen jenes Salzes mit ameisensaurem Natrium.<sup>1)</sup>

3) Beim Schmelzen desselben mit Kaliumhydroxyd bildet sich durch Oxydation des zunächst entstehenden flüssigen Xylenols die bei  $151^{\circ}$  schmelzende Oxytoluylsäure, die sich durch Salzsäure in Kohlensäure und Parakresol spalten lässt.<sup>2)</sup>

4) Durch weitergehende Oxydation entsteht hierbei die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure,<sup>3)</sup> deren Constitution unabhängig von dieser Bildungsweise durch die Arbeiten von Tiemann und Reimer ermittelt worden ist.

Gegen die aus diesen Beziehungen sich ergebende Formel der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure sind von Ira Remsen Einwände erhoben.

Schon in seiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung<sup>4)</sup> hatte Remsen jene Formel für das niedriger schmelzende der beiden Metaxyloisulfamide, die ich kennen gelehrt hatte, in Anspruch genommen. Das höher schmelzende sollte die zweite oder die dritte der folgenden möglichen Formeln besitzen:



Formel II schien ihm für das letztere Amid die wahrscheinlichere, „da es als Hauptmenge entsteht“.

Diesen Wahrscheinlichkeitsgrund will ich hier ebensowenig discutiren, wie den im nächsten Satz enthaltenen, dass ein noch beobachtetes drittes, warziges Amid vom Paraxylo her stammen werde, da die Derivate dieses Kohlenwasserstoffs (nach Remsen!) im Allgemeinen nicht gut krystallisiren.

Ich beschränke mich vielmehr auf die Schlussfolgerung, durch welche Remsen für das niedriger schmelzende Amid der  $\beta$ -Sulfon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 18.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 376.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst XI, 380.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst X, 1045.

säure zu der Formel I geführt wurde, so dass er diese Formel dem bei 137° schmelzenden Amid absprechen musste.

Remsen und Iles vermochten durch Kochen mit Chromsäure nur eine der im  $\beta$ -Amid enthaltenen Methylgruppen zu oxydiren.

Die Richtigkeit ihrer Beobachtungen will ich einstweilen voraussetzen.

Eine Methylgruppe wird also oxydirt, die andere nicht.

Dies verschiedene Verhalten, sagt Remsen, „zeigt mit Gewissheit, wie wir glauben, dass die Sulfamingruppe in dem Molekül nicht symmetrisch gegen die zwei Methylgruppen gestellt sein kann.“

Ich glaube das durchaus nicht.

Remsen geht bei seiner Folgerung von der stillschweigenden Voraussetzung aus, dass gleiche und gleich situirte Atomgruppen eines und desselben Moleküls bei der Veränderung des letzteren nicht successive, sondern völlig *a tempo* der betreffenden Einwirkung verfallen können. Ohne diese Voraussetzung nämlich würde er nichts Auffälliges darin finden können, dass etwa bei einer Verbindung von der Formel III, die eine der symmetrisch gelagerten Methylgruppen der oxydirenden Wirkung der Chromsäure widerstände, nachdem ihr *vis-à-vis* bereits oxydirt und eben dadurch auch ihr eignes ferneres Verhalten beeinflusst wäre.

Jene Voraussetzung aber ist bekanntlich falsch.

Wäre sie richtig, so liesse sich allerdings durch diese Art der Schlussfolgerung, auf welche Remsen in seinen späteren Publicationen wiederholt zurückkommt, mühelos viel Neues beweisen. Das Mesitylen, um bei Naheliegenderem zu bleiben, musste seine Symmetrie einbüßen, weil es sich durch Salpetersäure nicht zu Trimesinsäure oxydiren lässt, weil ferner bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitromesitylen die letzte Nitrogruppe nicht reducirt wird, u. s. w. In dem Benzol dürfte nicht eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden, da beispielsweise das Metaxylol durch Ueberhitzen mit verdünnter Salpetersäure nur zu Metalolylsäure und nicht zu Isophthalsäure oxydirt wird, woraus auf eine am Benzolring unmögliche verschiedenartige Lagerung der Methylgruppen geschlossen werden müsste. Ja, schon die Thatsache, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol nicht Hexanitrobenzol entsteht, würde consequenterweise Kekulé's Benzoltheorie unmöglich machen.

Die Unzulässigkeit jener Speculation kommt auch für die Formel der Sulfaminmesitylensäure in Betracht, bei welcher Remsen<sup>1)</sup> ebenfalls in der Oxydation nur einer Methylgruppe einen „guten Beweis“ dafür sah, dass sich das Carboxyl zur Sulfamingruppe in der Para-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1041.

stellung befinden müsse. Die ihr gegebene Formel ist völlig werthlos, so lange sie nicht anderweit bewiesen wird. Dass sie falsch sei, soll natürlich damit nicht gesagt sein, da bei nur zwei vorliegenden Möglichkeiten auch der Zufall leicht das Richtige treffen kann.

Es wurde oben einstweilen die Voraussetzung gemacht, dass wenigstens die experimentelle Grundlage der Remsen'schen Arbeit zuverlässig sei.

Ich lasse jetzt diese Voraussetzung fallen und gehe zu einer Revision des experimentellen Theils jener Arbeit über.

Die Einwirkung einer Chromsäuremischung auf das bei 132° (im reinen Zustande bei 137°) schmelzende Xylolsulfamid beschreibt Remsen<sup>1)</sup> mit folgenden Worten:

„Bei ungefähr 70° 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 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. . .“

Bei mir verlief die Reaction in folgender Weise:

12 Grm. des ganz reinen, bei genau 137° schmelzenden Amids (schöne 10—20 Cm. lange Nadeln, die bei sorgfältigster fractionirter Krystallisation nicht die geringste Schmelzpunktverschiebung zeigten) wurden mit 20 Grm. rothem chromsauren Kalium, 30 Grm. Schwefelsäure und 2 Litern Wasser sechs Stunden lang im siedenden Wasserbade erbitzt, ohne dass eine Spur von Einwirkung stattfand. Um festzustellen, bei welcher Concentration die Einwirkung beginne, wurde dann aus einem langhalsigen Kolben das Wasser langsam abdestillirt. Sie machte sich aber selbst dann nicht bemerkbar, als nach sechs Stunden 1650 Cc. Wasser abdestillirt waren. Beim Erkalten schied sich das Amid unverändert wieder ab.

Der nicht wieder verdünnte Destillationsrückstand wurde nun am aufsteigenden Kühler fünf Tage lang ununterbrochen im Sieden erhalten, wobei eine sehr langsame Farbenänderung eine allmälige Einwirkung anzeigte.

Bei der Untersuchung des Kolbeninhalts, auf die ich zurückkommen werde, ergab sich dann, dass reichlich ein Drittel des Amids oxydirt worden, der Rest noch jetzt unangegriffen geblieben war.

Jedenfalls zeigte dieser Versuch, dass Remsen nicht das  $\alpha$ -Xylolsulfamid angewandt haben konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1044.

An eine einfache Verwechslung mit dem bei 95—96° schmelzenden  $\beta$ -Amid konnte nicht gedacht werden, weil dies letztere Amid, welches ich in einer Menge von 2 Grm. der ganz gleichen Behandlung unterwarf, sich genau wie das erste verhielt, — allenfalls ein klein wenig leichter angegriffen zu werden schien.

Da ein Beobachtungsfehler bei einem so einfachen Vorgang nicht wohl denkbar ist, da ferner, wie ich mich überzeugt habe, weder das Amid der Orthoxylol- noch das der Paraxylolsulfonsäure in der von Remsen beschriebenen Weise durch Chromsäure oxydirt wird, so ergibt sich als nothwendige Folgerung, dass der bei 132° schmelzende Körper, den Remsen angewandt hat, weder dasjenige Amid, über dessen Constitution er aburtheilen will, noch überhaupt das Amid irgend einer Xylolsulfonsäure gewesen sein kann.

Meine durch Chromsäure aus den beiden Metaxylolsulfamiden entstandenen Oxydationsprodukte liessen sich von dem unverändert gebliebenen Antheil der Amide auf folgende Weise vollständig trennen. Der ganze Kolbeninhalt wurde wiederholt mit Aether und die ätherische, mit Wasser gewaschene Flüssigkeit dann mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium ausgeschüttelt. Die deutlich alkalische Flüssigkeit wurde bei 0° mit Kohlensäure gesättigt und dann durch Schütteln mit Aether der letzte Antheil der Amide entfernt.

Diese Amide sind nämlich in den Alkalicarbonaten sehr merklich löslich, nicht aber in den Bicarbonaten.

Aus der eingeeengten alkalischen Flüssigkeit wurde durch Salzsäure die entstandene Säure gefällt.

Die Sulfamintoluylsäure, welche auf diesem Wege aus dem  $\alpha$ -Metaxylolsulfamid (137°) erhalten wurde, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung ausgezeichnet schön in spröden, farblosen Nadeln, die leicht von 5—6 Cm. Länge erhalten werden.

Die Krystalle sind wasserfrei.

Von heissem Wasser werden sie reichlich gelöst, viel weniger von kaltem. Bei 15° lösen 100 Theile Wasser nicht ganz 2 Theile der Säure.

Auch in Alkohol und namentlich in Aether ist die Säure ziemlich schwer löslich.

Die Schwefelbestimmung ergab 15.02 und 14.94 pCt. (statt 14.89 pCt)

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 254° (corrigirt). Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer langstrahlig krystallinischen Masse.

Das Bariumsalz,  $(C_8H_7 \cdot SO_2NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2)_2 Ba + 4H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich. Aus der concentrirten warmen Lösung wird es beim Erkalten als eine aus feinen Nadeln bestehende, compacte Masse ausgeschieden, aus verdünnterer Lösung in einzelnen warzenförmigen Gruppen solcher Nadeln.

1.3540 Gr. des bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  0.1528 Gr. = 11.29 pCt. Wasser. Die obige Formel verlangt 11.30 pCt.

Aus dem umkrystallisirten Bariumsalz wurde das Kaliumsalz dargestellt. Die Lösung dieses Salzes gab keine Fällungen mit löslichen Salzen von Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, auch nicht mit Quecksilberchlorid. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd hingegen entsteht ein starker, flockiger, bei sehr grosser Verdünnung etwas krystallinischer, gelblich weisser Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt eine weisse, amorphe Fällung, Eisenchlorid einen rehfarbenen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid namentlich in der Wärme zu einer dunkelgelbbraunen Flüssigkeit löst, schwefelsaures Kupfer einen hellblauen, in viel Wasser löslichen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert und von Alkalien mit intensiv blauer Farbe gelöst wird.

Die kalt gesättigte Lösung der freien Säure wird nur durch salpetersaures Quecksilberoxyd und durch mit Ammoniak versetztes basisch essigsäures Blei gefällt, die in mässiger Wärme gesättigte Lösung auch durch Eisenchlorid.

Nach ihrer Entstehung kann dieser Sulfamintoluylsäure nur eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gelinde geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether die entstandene Oxytoluylsäure gewonnen.

Diese Oxytoluylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, oder in Krystallflittern, die auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen. Auch aus ihrer Lösung in heissem verdünnten Weingeist scheidet sich die Säure nur in kaum grösseren Schuppen aus.

Chloroform löst sie in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze sehr wenig.

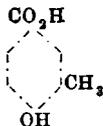
Mit Wasserdämpfen ist die Säure nur spurweise flüchtig.

Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung.

Schwefelsaures Kupfer fällt aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes einen schwer löslichen, krystallinischen, blaugrünen Niederschlag.

Den Schmelzpunkt der bei 110° getrockneten Säure fand ich bei 171° (corrig. 173°).

Danach ist die Säure identisch mit der von Schotten<sup>1)</sup> dargestellten Orthohomoparaoxybenzoesäure, d. h. es ist die Säure von der Formel



so dass nunmehr beide Oxytoluylsäuren, die aus der 1, 3, 4 Metaxyloisulfonsäure entstehen können, factisch daraus dargestellt sind.

Damit ist für die bei 254° schmelzende Sulfamintoluylsäure die erste der obigen Formeln als die richtige festgestellt.

(Dieselbe Formel hat Remsen<sup>2)</sup> einer bei 235° schmelzenden Säure beigelegt, die er aus dem niedriger schmelzenden Metaxyloisulfamid glaubt erhalten zu haben.)

Was nun die Verknüpfung der Metaxyloisulfonsäuren mit den Oxyisophtalsäuren betrifft, so habe einerseits ich die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure (1, 3, 4) aus dem Kaliumsalz der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure erhalten, nämlich durch anhaltendes Schmelzen dieses Salzes oder des zunächst daraus dargestellten flüssigen Xylenols mit Kaliumhydroxyd.

Andrerseits hat neuerdings Remsen<sup>3)</sup> dieselbe  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure angeblich aus dem bei 95—96° schmelzenden Amid der  $\beta$ -Metaxyloisulfonsäure dargestellt, indemer dieses zunächst durch übermangansaures Kalium oxydirte und die entstandene Sulfaminisophtalsäure gelinde mit Kaliumhydroxyd schmolz.

Bei einer Concurrenz dieser beiden Uebergänge würde der von mir nachgewiesene sich insofern im Nachtheil befinden, als bei meiner oxydirenden Kalischmelzung immerhin eine etwas höhere Temperatur angewandt werden muss, als diejenige, welche zur blossen Gewinnung des Xylenols oder zu der von Remsen ausgeführten Zersetzung der Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist.

Um einem hierauf sich stützenden Einwand zu begegnen, habe ich zunächst einen Weg gesucht, auf welchem das flüssige Xylenol schon in niedriger Temperatur zu  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure oxydirt werden könne.

Da das Xylenol selber durch die meisten Oxydationsmittel sofort vollständig zerstört wird, ging ich von seinem Methyläther aus.

10 Gr. dieses Aethers wurden mit 12 Gr. übermangansaurem Kalium und 300 Gr. Wasser unter sehr häufigem Umschütteln 3 bis

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Berlin, 1878, S. 89.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1045.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst XI, 580.

4 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, wonach der Aether bis auf einen kleinen Rest oxydirt war. Aus der durch etwas Natriumsulfit entfärbten und filtrirten Flüssigkeit fällte Salzsäure eine flockig kristallinische Säure, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem nur sehr wenig löste.

Die Analyse der umkrystallisirten Substanz ergab die Formel der Methyloxyisophtalsäure  $C_9H_8O_5$ .

Aus heissem verdünnten Weingeist krystallisirt diese Säure in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Sie schmilzt bei  $245^0$  (corrigirt) und sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur in schönen, langen Nadeln.

Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung oder die ihres Ammoniaksalzes eine braungelbe, flockige Fällung, die sich in überschüssigem Eisenchlorid nicht löst.

Durch einstündiges Erhitzen der Säure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $135^0$  wurde das Methyl abgespalten. Die dabei entstandene zweite zweibasische Säure erwies sich, wie zu erwarten stand, als  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure, und zwar war diese sofort völlig rein. (Verglichen wurden ausser der Säure selbst namentlich das Cadmiumsalz und der Dimethyläther).

Es entsteht also auf diesem Wege aus dem flüssigen Xylenol dieselbe Oxyisophtalsäure, wie durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, und ein Einwand, der von „Atomwanderungen“ sprechen wollte, musste nun wenigstens bis auf die Bildung des Xylenols selber aus dem sulfonsaurem Salz zurückverlegt werden.

Um auch in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich endlich auch die Oxydation des  $\alpha$ -Metaxyloisulfamids (Schmelzpunkt  $137^0$ ) durch übermangansaures Kalium ausgeführt.

Die Oxydation verläuft hier ungleich schneller, als bei Anwendung von Chromsäure, und zwar hat man es völlig in der Hand, entweder die oben beschriebene Sulfamintolnylsäure, oder die entsprechende zweibasische Sulfaminsäure entstehen zu lassen.

Löst man das Sulfamid (zweckmässig unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium) in heissem Wasser und fügt zu der Lösung nach und nach eine kalt gesättigte Lösung von übermangansaurem Kalium in solcher Menge, dass nach 2—3 stündigem Erhitzen im Wasserbad aus einer Probe des farblosen Filtrats beim Erkalten (und event. Ansäuern) noch etwas unverändertes Sulfamid herauskrystallisirt, so ist ausser diesem in der Flüssigkeit wesentlich nur die Sulfamintolnylsäure vorhanden. Sie lässt sich in der oben angegebenen Weise von dem nicht angegriffenen Theil des Sulfamids leicht vollständig befreien.

Es ist dies ein sehr einfacher und bequemer Weg zur Darstellung beliebig grosser Mengen dieser Sulfamintoluylsäure und somit auch der Orthomoparaoxybenzoësäure.

Wird bei dieser Oxydation ein Ueberschuss des Permanganats angewandt, so dass nach 6—8 stündigen Erhitzen im Wasserbad die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt erscheint, so enthält diese ausschliesslich eine Sulfaminisophtalsäure. Aus der entfärbten, filtrirten und auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit wird dann nach Salzsäurezusatz beim Erkalten ein saures Kaliumsalz dieser Säure ausgeschieden.

Dasselbe bildet eine aus langen, biegsamen Nadeln bestehende, weiche Krystallmasse.

Aus der Lösung desselben fällt Chlorbarium ein fast unlösliches, beim Kochen dichter und deutlicher krystallinisch werdendes Bariumsalz.

Salpetersaures Silber giebt einen amorphen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Aus diesem Silbersalz habe ich durch Digeriren mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure die freie Säure dargestellt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten ihrer Lösung in wasserfreien, kurzen, glänzenden Nadeln aus.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab 13.12 pCt. Schwefel.

Die Formel  $C_6H_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot (CO_2H)_2$  fordert 13.06 pCt.

Den Schmelzpunkt dieser  $\alpha$ -Sulfaminisophtalsäure fand ich bei 284° (corrig. 289°).

Die Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes, welches leicht löslich und gut krystallisirbar ist, giebt mit den löslichen Salzen von Magnesium, Zink, Mangan, sowie mit neutralem essigsäurem Blei und mit Quecksilberchlorid keine Fällung, mit basisch essigsäurem Blei und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd weisse, amorphe Niederschläge mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, der in dem überschüssigen Reagens etwas löslich ist. Nur in sehr concentrirter Lösung bewirken auch Kupfersalze eine Fällung. Der hell blaugrüne Niederschlag besteht aus feinen Nadeln. Er löst sich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe.

Das saure Kaliumsalz dieser Säure wurde mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen, bis das von dem Entweichen des Ammoniaks herrührende starke Aufschäumen vollständig beendet war.

Die aus der Lösung der Schmelze durch Salzsäure gefällte Oxyisophtalsäure war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser direct rein genug, um mit Sicherheit als die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure erkannt werden zu können. Der einzige Unterschied bestand

darin, dass sie mit Eisenehlorid eine rothviolette anstatt der rein kirschrothen Färbung gab. Die aus dem mehrmals umkrystallisirten Cadmiumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte aber auch hierin kaum eine Abweichung, und der Unterschied verschwand vollständig, als der Dimethyläther und aus diesem durch Verseifung wieder die Säure dargestellt wurde.

Durch diese Untersuchungen wird also die von mir ermittelte Formel der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure keineswegs in Zweifel gestellt, sondern sie erfährt im Gegentheil nur eine weitere Bestätigung. Zu den vier Uebergängen, die ich oben als Beweisgründe zusammenstellte, kommen nämlich nunmehr die folgenden hinzu:

5) Der Methyläther des flüssigen Metaxylenols wird durch übermangansaures Kalium zu dem entsprechenden Methylderivat der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure oxydirt.

6) Das Amid der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure kann durch Chromsäure oder durch übermangansaures Kalium zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt werden, die bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Orthomoparaoxybenzoësäure liefert.

7) Diese Sulfamintoluylsäure wird durch fortgesetzte Einwirkung des letzteren Oxydationsmittels weiter oxydirt zu einer Sulfaminisophtalsäure, aus welcher durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure entsteht.

Ich habe mich jetzt zu den Oxydationsprodukten des bei 95 bis 96° schmelzenden  $\beta$ -Metaxyloisulfamids zu wenden.

Von diesem Amid behauptet Remsen, dass es durch Chromsäure zu einer bei 235° (nach späterer Angabe bei 247.5°) schmelzenden Sulfamintoluylsäure, durch übermangansaures Kalium zu einer bei 282—284° schmelzenden Sulfaminisophtalsäure oxydirt werde. Aus der ersteren Säure soll dann beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 169—170° schmelzende, mit Eisenehlorid sich violett färbende Oxytoluylsäure, aus der letzteren die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure entstehen.

Für die Wiederholung der betreffenden Versuche habe ich ein gut krystallisirtes, vollständig zwischen 95 und 96° schmelzendes  $\beta$ -Sulfamid angewandt. Das daraus dargestellte  $\beta$ -metaxyloisulfonsaure Kalium lieferte beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein Xylenol, welches aus der kalt gehaltenen Lösung der Schmelze durch Salzsäure sofort in fester Form gefällt wurde, — ein sichres Zeichen, dass keine Verunreinigung mit dem  $\alpha$ -Sulfamid vorlag.

Da mir von diesem reinen  $\beta$ -Sulfamid nur noch ein kleiner Rest zur Verfügung stand, habe ich seine Oxydationsprodukte vorläufig nicht sehr eingehend untersuchen können. Die völlige Unrichtigkeit der Angaben von Remsen liess sich trotzdem leicht nachweisen.

Durch viertägiges Kochen mit der Chromsäuremischung wurde das  $\beta$ -Sulfamid in ganz ähnlicher Weise, wie das bei 137° schmelzende Isomere, zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt.

Die hier erhaltene Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 202—205°.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gab sie eine gut krystallisierende Oxytoluylsäure, welche sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbte, mit Wasserdämpfen relativ leicht flüchtig war, sich in kaltem Chloroform leicht löste, und deren Schmelzpunkt zwischen 156 und 160° lag.

Ohne Zweifel wird eine weitere Untersuchung die Identität dieser Säure mit der von Schotten dargestellten Orthohomosalicylsäure ergeben und so einen ferneren Beweis für die Stellung 1, 2, 3 der Seitenketten in der  $\beta$ -Metaxyloisulfonsäure liefern.

Wird jene nahe über 200° schmelzende Sulfamintoluylsäure, oder direct das  $\beta$ -Metaxyloisulfamid, mit überschüssigem übermangansauren Kalium stundenlang im Wasserbade erhitzt, so entsteht eine Sulfaminisophtalsäure, welche kein schwer lösliches saures Kaliumsalz bildet, sondern sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Aether im freien Zustande ausschütteln lässt.

Der krystallinische Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde direct mit Kaliumhydroxyd geschmolzen und auf diese Weise eine Oxyisophtalsäure erhalten, welche schon zwischen 240 und 243° schmolz, in ammoniakalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorbarium gefällt wurde, sich von der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure ausserdem durch eine weit grössere Löslichkeit in Wasser augenfällig unterschied, übrigens mit Eisenchlorid, ganz wie jene noch nicht völlig gereinigte Säure, nicht eine kirschrothe, sondern eine rothviolette Färbung gab.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die hier entstandene Säure identisch ist mit der von Tiemann und Reimer beschriebenen  $\beta$ -Oxyisophtalsäure, hoffe ich später zur Gewissheit erheben zu können.

Wenn ich nun schliesslich versuche, für die falschen Resultate der Remsen'schen Arbeiten eine Deutung zu geben, so muss ich von einer Annahme ausgehen, die, wie ich zugeben muss, an und für sich kaum glaublich ist.

In der ersten jener Arbeiten<sup>1)</sup> wird das niedriger schmelzende Amid, welches zur Oxydation durch Chromsäure verwendet wurde, als „das Amid vom Schmelzpunkt 110°“ bezeichnet. In der letzten<sup>2)</sup> wird unter Citirung jener Angabe gesagt: „Wir haben früher für das bei 95—96° schmelzende Xyloisulfamid die Formel . . .

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1044.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 579.

vorgeschlagen<sup>1)</sup>, und in der vorhergehenden: <sup>1)</sup> „Wie wir früher angegeben haben, ist die Parasulfamintoluylsäure das einzige Produkt, welches aus dem bei 96° schmelzenden Xylolsulfamid mittelst Chromsäure erhalten worden“. In der nächst früheren Mittheilung<sup>2)</sup> heisst es hingegen noch: „für das zweite Amid haben wir niemals einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100° beobachtet, während Jacobson 95—96° als den richtigen Schmelzpunkt für diese Verbindung angiebt.“

Was solche kleine Differenzen für die Reinheit der Verbindungen bedeuten, zeigen einige von mir angestellte Versuche, nach welchen der Schmelzpunkt eines Gemenges von 2 Theilen des  $\alpha$ -Sulfamids (137°) mit 1 Theil des  $\beta$ -Sulfamids (95—96°) bei 122—123°, der eines Gemenges von gleichen Theilen jener Isomeren bei 110—112° liegt.

Hat nun Remsen neuerdings ein wirklich bei 95—96° schmelzendes Sulfamid angewandt, so sind seine Resultate einfach unerklärbar.

Darf man dagegen die Annahme machen, dass er nach wie vor ein Sulfamid von Schmelzpunkt 110° benutzt hat, d. h. also ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen der beiden Isomeren, so erklären sie sich in einfachster Weise:

Beide Sulfamide wurden dann durch Chromsäure oxydirt. Das Produkt war ein Gemenge der bei 254° und der nahe über 200° schmelzenden Sulfamintoluylsäure. Für dies Gemenge fand Remsen anfänglich<sup>3)</sup> den Schmelzpunkt bei 235°, später<sup>4)</sup> bei 247.5°.

Aus diesem Gemenge von Sulfamintoluylsäuren wurde durch die Kalischmelzung ein Gemenge von Oxytoluylsäuren erhalten.

Bedingt durch die physikalischen Eigenschaften der Isomeren fand aber im Laufe der Reinigungsoperationen eine Anhäufung gerade derjenigen Verbindungen statt, welche aus dem beigemengten  $\alpha$ -Sulfamid entstanden waren.

Die von Remsen beschriebene Oxysäure<sup>5)</sup> bestand daher aus einem Gemenge der Eisenchlorid nicht färbenden Orthomoparaoxybenzoësäure mit so wenig Orthomosalicylsäure, dass der Schmelzpunkt der ersteren nur wenig erniedrigt wurde. Wegen dieser Beimengung wurde indess die Säure durch Eisenchlorid violett gefärbt, „aber nicht sehr stark.“

Wurde nun vollends die unreine Sulfamintoluylsäure oder das ursprüngliche Sulfamid-Gemenge durch übermangansaures Kalium

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 464.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 229.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1044.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst XI, 463.

<sup>5)</sup> Ebendasselbst XI, 462.

weiter oxydirt. so resultirte bei der Fällung durch Salzsäure als einziges schwer lösliches Produkt das saure Kaliumsalz der  $\alpha$ -Sulfaminisoptalsäure, welche Remsen allem Anschein nach in reinem Zustande gewonnen hat, — aber nicht, wie er glaubt, aus dem  $\beta$ -Sulfamid sondern aus dem  $\alpha$ -Sulfamid (Schmelzpunkt  $137^{\circ}$ ), womit jenes verunreinigt war.

Die Angaben Remsens<sup>1)</sup> über die Oxydation eines bei  $132^{\circ}$  (resp.  $137^{\circ}$ ) schmelzenden Xylolsulfamids durch Chromsäure muss ich auf alle Fälle unerklärt lassen, so sehr mir auch an der völligen Klarstellung aller Arbeiten liegt, die sich auf Verbindungen beziehen, aus deren Constitution ich diejenige anderer Verbindungen abzuleiten beschäftigt bin.

## 228. C. Loring Jackson und Alfred W. Field: Ueber Parachlorbenzylchlorid und seine Derivate.

(Eingegangen am 13. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Parachlorbenzylchlorid ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nachdem es von Beilstein und Geibner<sup>2)</sup> dargestellt und von Neuhof und Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> näher charakterisirt wurde, diente es als Ausgangspunkt für die Bereitung vieler Derivate, und war deshalb als das Wichtigste der substituirten Benzylverbindungen zu betrachten. Diesen Körper haben alle Chemiker, die sich bis jetzt damit beschäftigt haben, als eine Flüssigkeit beschrieben, und aus dem Produkt der Chlorirung des Toluols in der Kälte bereitet; weil nun dieses Produkt, wie Hübner und Majert<sup>4)</sup> und später O. Emmerling<sup>5)</sup> bewiesen haben, ein Gemisch von Ortho- und Parachlortoluol ist, schien es uns wünschenswerth, diese Substanz aus reinem Parachlortoluol darzustellen. Zu diesem Zwecke wandelten wir Paratoluidin durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumnitrit nach einer Modification der Methode von Hübner<sup>6)</sup> und Majert in Parachlortoluol um, das in reinem Zustand constant bei  $160$ — $161^{\circ}$  siedete, bei  $4$ — $5^{\circ}$  erstarrte, und bei  $7$ — $7\frac{1}{2}^{\circ}$  schmolz, diese Zahlen stimmen wesentlich mit den von Hübner und Majert angegebenen überein. Als wir dieses Parachlortoluol bei ungefähr  $160^{\circ}$  chlorirten, und das Produkt mit Eis und Kochsalz abkühlten, schieden sich weisse Krystalle aus, die, durch Umkrystalli-

1) Diese Berichte X, 1044.

2) Zeitschr. d. Chem. 66, S. 307.

3) Ann. Chem. Pharm. 147, S. 339 und Zeitschr. d. Chemie 66, S. 653.

4) Diese Berichte VI, 790.

5) Ebendaselbst VIII, 880.

6) Ebendaselbst VI, 794.