

$K_2Pt(CSeN)_6$  repräsentirt wird, und dass es dem Schwefelcyanat von Buckton streng analog ist.

Ein Versuch, Goldverbindungen, welche den von Cleve<sup>1)</sup> beschriebenen Schwefelcyanaten ähnlich sind, darzustellen, war nur zum Theil erfolgreich.

Wenn man eine weingeistige Lösung von Kaliumselenocyanat mit neutralem Goldchlorid vermischt, fällt ein rother Niederschlag aus, welcher zum grossen Theil aus reinem Selen besteht. Das zarte, orangegelbe Filtrat dieses Niederschlages setzt nach allmählicher Verdunstung eine krystallinische Kruste ab, welche bei näherer, mikroskopischer Untersuchung sich als hauptsächlich aus kleinen, dunkelrothen Prismen bestehend zeigt. Diese Krystalle sind so leicht zersetzbar, dass wir nur eine sehr kleine Quantität davon erhalten konnten, und diese in einem etwas unreinen Zustande. Sie ergaben 48.31 pCt. Gold, während das Salz  $KAu(CSeN)_2$  nur 43.94 pCt. enthalten soll. Da das neue Salz nach einer Methode bereitet wurde, die der von Cleve zur Bereitung seines Schwefelcyanats angewandten durchaus ähnlich war, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass wir es mit dem entsprechenden, freies Gold enthaltenden Selenocyanat zu thun hatten. Wären wir im Stande gewesen über grössere Quantitäten Material zu verfügen, so hätten wir die Verbindung wahrscheinlich in reinerer Form darstellen können. Es ist uns nicht gelungen ein Selenocyanat zu gewinnen, welches dem Kaliumchromoschwefelcyanat  $K_6Cr(CSN)_{12} \cdot 8H_2O$  von Roesler ähnlich ist<sup>2)</sup>. Wenn wässrige Lösungen von Chromalaun mit Kaliumselenocyanat gemischt werden, schlägt sich das Selen nieder und es scheint sich keine Spur einer Doppelsalzverbindung vorzufinden.

Ohio, U. S. A., University of Cincinnati, 4. Juni 1878.

### 340. M. W. Iles und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]  
(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner letzten Mittheilung<sup>3)</sup> macht Jacobsen die Annahme, wir hätten keine reine Sulfamintoluylsäure in den Händen gehabt. Die Annahme ist aber entschieden nicht richtig. Die Säure hatte im höchsten Grade die Eigenschaften einer reinen Verbindung. Sie krystallisirte in sehr langen, schönen Nadeln, die einen constanten Schmelzpunkt hatten, und bei wiederholten Umkrystallisationen ver-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1865, S. 295.

<sup>2)</sup> Journ. für pract. Chemie Bd. 102, S. 316.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 893.

änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Säure schmilzt bei 247.5 bis 248<sup>0</sup>, uncorrigirt, wie wir angegeben haben. Der corrigirte Schmelzpunkt ist aber 254.5—255<sup>0</sup> <sup>1)</sup>). Jacobsen giebt ihn zu 254<sup>0</sup> an. Es kann also gar kein Zweifel über die Reinheit der Säure, wie wir sie immer zu unseren Versuchen angewandt haben, herrschen.

Die Oxysäure, die wir erhielten, war auch ohne Zweifel rein. Sie ist eine der schönsten Verbindungen. Sie krystallisirt in sehr langen, prachtvollen Nadeln, mit schönem Glanz. Wir haben neulich eine grössere Menge der Säure dargestellt, und bei einer genaueren Untersuchung fanden wir den Schmelzpunkt bei 170.5—171.5<sup>0</sup> (uncorr.), wie wir in unserer letzten Mittheilung über die Säure angegeben haben. Der corrigirte Schmelzpunkt ist 174—175<sup>0</sup>, also etwas höher als Tiemann und Schotten <sup>2)</sup> für ihre Orthohomoparaoxybenzoesäure gefunden haben. Die zwei Säuren sind aber identisch. Beide enthalten  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Beide schmelzen bei ziemlich genau derselben Temperatur. Beide geben keine Färbung mit Eisenchlorid. Bei der ersten Darstellung der Oxysäure in kleiner Menge haben wir das Schmelzen länger fortgesetzt, als bei den späteren Darstellungen. Die Säure hatte auch dann die Eigenschaften einer reinen Verbindung, aber es hat sich vielleicht eine geringe Spur von der entsprechenden Oxyisophtalsäure gebildet, und die schwache Färbung, die durch Eisenchlorid bewirkt wurde, war vielleicht durch die Spur dieser zweibasischen Säure bedingt. Diese Erklärung ist keine unwahrscheinliche, denn man weiss, wie ungemein empfindlich solche Reactionen mit Eisenchlorid sind. Bei der Darstellung von grösseren Mengen der Oxytoluylsäure war das Produkt gleich rein, und gab dann keine Färbung mit Eisenchlorid. Wir sind jetzt im Besitz von einer ansehnlichen Menge der Säure, welche nicht die geringste Färbung mit Eisenchlorid zeigt, und diese Säure ist nur einmal krystallisirt worden.

Wenn man ein Gemisch der zwei Xylolsulfamide mit der Chromsäuremischung so lange oxydirt, bis das Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, vollständig verschwunden ist, so bekommt man sehr leicht, wie wir früher behauptet haben, als einziges Produkt, die Sulfaminmetatoluylsäure vom Schmelzpunkt 247.5—248<sup>0</sup> (uncorr.), (254.5—255<sup>0</sup> corrig.). Das Produkt lösten wir immer in kohlensaurem Natrium, und dampften die Lösung auf ein kleines Volum ein. Beim Erkalten krystallisirte etwas unverändertes Amid aus. Dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat verdünnt, und die Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Sie wurde nun ein Paar Mal umkrystallisirt und war dann rein. Es versteht sich von selbst, dass wir uns von der Reinheit

<sup>1)</sup> Die kleine Portion der Säure, welche wir zuerst erhielten, war jedenfalls unrein. Bei allen späteren Darstellungen schmolz die Säure nach zwei oder drei Umkrystallisationen wie oben angegeben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 767.

des Produktes überzeugt haben, ehe wir wagten, das Gemisch der Amide für die Oxydationsversuche zu benutzen.

Dass Jacobsen durch Oxydation des bei 95—96° schmelzenden Amids eine Säure erhalten hat, wollen wir natürlich nicht bestreiten; dass aber das Verhalten dieser Säure gegen die Chromsäuremischung wesentlich verschieden von dem Verhalten der von uns entdeckten Sulfamintoluylsäure sein muss, geht aus unseren Versuchen mit Gewissheit hervor. Dass ein Gemisch von isomeren Xylolsubstitutionsprodukten durch Oxydation eine Verbindung liefern kann, ist eine Thatsache, die von anderen Beobachtern ziemlich sicher festgestellt ist.

1) Nitroxylol, erhalten durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Xylol, liefert nach Beilstein und Kreuzler<sup>1)</sup> eine Nitrotoluylsäure; und diese Nitrotoluylsäure wird durch Chromsäure nicht in eine zweibasische Säure übergeführt.

2) Chlorxylol, direct aus Xylol erhalten, liefert nach Vollrath<sup>2)</sup> eine Chlortoluylsäure.

3) Bromxylol, direct aus Xylol erhalten, liefert nach Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>3)</sup> eine Bromtoluylsäure.

Sobald als möglich werden Versuche hier ausgeführt werden, um den Zusammenhang zwischen der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 211°), der Chlortoluylsäure (Schmpkt. 203°), der Bromtoluylsäure (Schmpkt. 205—206°) und der Sulfaminmetatoluylsäure festzustellen. Es wird sich wahrscheinlich ergeben, dass alle diese Körper ähnlich constituirt sind.

Jacobsen bestreitet die Richtigkeit unserer Schlussfolgerung. Wir haben die Annahme gemacht, dass, weil das Amid eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Orthostellung, und eine zweite in der Parastellung gegen die Sulfamidgruppe enthält, das Produkt desshalb eine beständige einbasische Säure liefert. Es ist nicht nöthig, wieder auf die einzelnen bekannten Thatsachen, worauf dieser Schluss sich stützt, einzugehen. Alle Chemiker wissen, dass die Orthoverbindungen, so weit sie bis jetzt untersucht sind, sich gegen Chromsäure eigenthümlich verhalten, und einige Versuche scheinen zu zeigen, dass sie beständiger sind, als die isomeren Verbindungen der anderen Reihen.

Schliesslich wollen wir auf einen Fehler aufmerksam machen, den Jacobsen sowohl wie wir gemacht haben.

Die Säure, die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kalium gebildet wird, ist nicht, wie wir früher glaubten, und, wie Jacobsen angibt, Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure. Der Unterschied in den Molekulargewichten

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 144, 168.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 144, 266.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 147, 32.

dieser zwei Körper ist nur Eins. Daher konnten Metallbestimmungen in den Salzen nicht Aufschluss über die nähere Zusammensetzung der Säure geben. Die Analysen stimmen alle sehr gut für beide Formeln. Es zeigte sich aber, dass die Verbindungen keinen Stickstoff enthielten. Wir haben ferner einige Neutralisationsversuche mit dem saurem Kaliumsalz gemacht, welche zeigen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Ein Bariumsalz wurde durch Neutralisieren der freien Säure mit kohlensaurem Barium dargestellt, und viel mehr Barium darin gefunden, als für ein neutrales Salz einer Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist. Die Analysen stimmen jedoch nicht gut mit der berechneten Menge für das neutrale Salz der dreibasischen Sulfoisophtalsäure. Der Schluss unseres Semesters verhindert augenblicklich die Fortsetzung der Untersuchung. Wir behalten uns aber das Studium der von uns bisher besprochenen Verhältnisse vor.

Baltimore, Ver. Staat., den 5. Juni 1878.

### 341. C. J. Mabery und H. B. Hill: Ueber die Dimethylharnsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Methylharnsäure und einige Derivate derselben beschrieben<sup>1)</sup>; das Studium der Dimethylharnsäure konnte, durch andere Arbeiten unterbrochen, erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen werden.

Wird trocknes, neutrales, harnsaurer Blei mit überschüssigem Jodmethyl erhitzt, so bildet sich leicht die Dimethylharnsäure; allein unter diesen Umständen ist die Zersetzung des Bleisalzes nie vollständig, und das erhaltene Produkt ist ein Gemenge der Mono- und Dimethylverbindungen, die wir noch nicht von einander mit hinreichender Schärfe haben scheiden können. Wird das Jodmethyl in wenig mehr als theoretischer Menge angewandt und mit dem gleichen Gewichte Aether verdünnt, so geht die Zersetzung bei 165° rasch von Statten, und nach 15 bis 20 Stunden ist sie beendet. Um die Bildung der Monoverbindung ganz zu verhindern, haben wir es vortheilhaft gefunden, ein etwas überschüssiges Kalihydrat enthaltendes Kalisalz zur Fällung des Bleisalzes anzuwenden. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab in der bei 160° getrockneten Substanz:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$
C	42.72	42.60	—	42.85
H	4.34	4.44	—	4.08
N	—	—	28.21	28.57.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 370 und 1090.