

Nach früher von mir gemachten Beobachtungen kann Wasser auch durch eine sehr geringe Menge von Schwefelkohlenstoff vor Fäulniss bewahrt werden. Das Wasser scheint indessen sich mit dem Schwefelkohlenstoff zu einer stabileren, schwefelhaltigen Verbindung umzusetzen. Selbst dann, wenn sorgfältig gereinigter, nur ätherisch riechender Schwefelkohlenstoff angewandt wurde, nahm das Wasser nach einiger Zeit den Geruch des rohen Schwefelkohlenstoffs an und es konnte dieser Geruch auch durch Aufkochen nicht ganz entfernt werden. Zur Conservirung von Trinkwasser kann natürlich an Schwefelkohlenstoff auch nicht im Entferntesten gedacht werden, aber Meerwasser (besser Salzwasser), welches 1 pro mille Schwefelkohlenstoff enthält, giebt eine sehr gute Conservirungsflüssigkeit für balglose Thiere ab und Reisende mögen vielleicht Vortheil daraus ziehen können. Eine Lösung von Phenol in Salzwasser wirkt zwar ebenfalls sehr gut und Phenol bietet, namentlich in warmen Ländern, den Vortheil leichter aufbewahrt werden zu können; aber Phenolwasser wirkt nach einiger Zeit verändernd auf die Farben, was bei Schwefelkohlenstoff nicht der Fall ist. Bei Seethieren, welche zu weiterer Verarbeitung bestimmt sind, ist ferner zu beachten, dass Phenol den schon an und für sich unangenehmen Meergeruch in einer Weise unverändert, dass der Geruch zwar nicht im Geringsten an Fäulnissgeruch erinnert, aber doch weit unangenehmer ist als letzterer. Als ich die den obigen Angaben zu Grunde liegenden Versuche anstellte, war Salicylsäure noch nicht im Gebrauch und ich kann daher nicht sagen, ob diese Säure in der hier angedeuteten Richtung eben sowohl Verwendung finden kann wie Phenol oder Schwefelkohlenstoff.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

392. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxydation der Metaxyloisulfamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

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

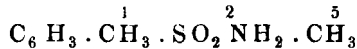
Eine kürzlich in diesen Berichten (XI, 1326) veröffentlichte Mittheilung von Iles und Remsen zwingt mich, hier noch einmal auf die Oxydation der Metaxyloisulfamide zurückzukommen.

Zuerst haben Iles und Remsen (X, 1044) einen bei 132° schmelzenden Körper, den sie für mein α -Metaxyloisulfamid hielten, mit Chromsäure behandelt. 10 g desselben wurden binnen 10 Minuten so vollständig verbrannt, dass sich beim Erkalten Nichts ausschied und auch durch Aether kein Oxydationsprodukt ausgezogen werden konnte.

Dieser Körper kann, wie ich hervorgehoben habe (XI, 896), weder das erwähnte Xyloisulfamid, noch irgend ein anderes, noch ein Gemenge von mehreren gewesen sein.

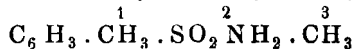
Ganz anders fanden Iles und Remsen (X, 1044) das Verhalten eines bei 110° schmelzenden Amids gegen Chromsäure. Sie erhielten daraus eine bei 235° (nach späterer Angabe bei 247°·5) schmelzende Sulfamintoluylsäure.

Indem sie dann die unrichtige Voraussetzung machten, dass zwei gegen die Sulfamingruppe symmetrisch gestellte Methylgruppen jedenfalls auch beide oxydirt werden müssten, folgerten sie aus den obigen unrichtigen Beobachtungen, dass dem niedriger schmelzenden Metaxyloisulfamid die Formel



zukomme.

Als ich dann durch verschiedene Umwandlungen die Constitution meiner Metaxyloisulfonsäuren ermittelt und nachgewiesen hatte (XI, 18) dass jene Formel die des α -Metaxyloisulfamids (Schmpkt. 137°) sei, während die Constitution des β -Amids (95—96°) durch die Formel



ausgedrückt werden müsse, hielt Remsen (XI, 466, 579) dennoch an dem Resultat seiner Beobachtungen und Folgerungen fest und glaubte durch Oxydation seiner angeblich aus β -Metaxyloisulfamid erhaltenen Sulfamintoluylsäure zu Sulfaminisophtalsäure die Richtigkeit, oder wenigstens die grössere Wahrscheinlichkeit seiner Anschauungsweise „auf eclatante Weise“ bewiesen zu haben.

Ich war dadurch zu einer Revision der Remsen'schen Arbeiten genöthigt (XI, 893), welche die völlige Unrichtigkeit derselben ergab. Zu erklären vermochte ich die falschen Resultate Remsen's nur durch die Annahme, dass Dieser mit einem Gemenge beider Metaxyloisulfamide gearbeitet und diejenigen Verbindungen, die er in angenähert reinem Zustande erhielt, gerade auf dasjenige Amid zurückgeführt habe, aus welchem sie nicht entstehen konnten (XI, 903).

Nach einer gleichzeitig zur Veröffentlichung gelangten Mittheilung Remsen's (XI, 889) entsprach diese Annahme den thatsächlichen Verhältnissen. Es war nur eine Verwechslung untergelaufen. Die von Remsen früher für das β -Amid angenommene Formel „muss jetzt mit derselben Berechtigung für das andere Amid angenommen werden“ und „die Versuche von Jacobsen liefern uns eine willkommene Bestätigung der Richtigkeit unserer Anschauungsweise“.

In Wirklichkeit habe ich indess auf das Verdienst solcher Bestätigung weder durch meine früheren, noch durch die späteren Untersuchungen irgend welchen Anspruch.

Nach jener „Anschauungsweise“ wäre es nunmehr das β -Metaxyloisulfamid, dem die Fähigkeit, durch Chromsäure zu einer Sulfamin-

toluylsäure oxydirt zu werden, abgeben müsste — und zwar einerlei, ob ihm die Bezeichnung 1, 2, 3 oder 1, 3, 5 zukomme.

Statt dessen habe ich gefunden (XI, 902), dass das β -Amid in durchaus ähnlicher Weise wie das höher schmelzende α -Amid zu einer Sulfamintoluylsäure oxydirt wird. Aus dieser letzteren erhielt ich eine mit Eisenchlorid sich violett färbende Oxytoluylsäure. Ich habe dargelegt (XI, 903), in welcher Weise Remsen durch Oxydation seines Sulfamidgemenges und durch Schmelzen der umkrystallisirten Sulfamintoluylsäuren mit Kali eine Oxytoluylsäure erhalten konnte, welche von jener Eisenchlorid färbenden Oxytoluylsäure nur noch so wenig beigemischt enthielt, dass der Schmelzpunkt dadurch wenig alterirt, der Säure aber jene Eigenschaft der Violettfärbung ertheilt wurde.

Die Färbung, welche Remsen's Säure mit Eisenchlorid gab, war „nicht sehr stark“, aber doch immerhin so stark, dass Remsen an eine Identität dieser Oxytoluylsäure mit derjenigen von Engelhardt und Latschinoff denken konnte (XI, 463). Nachdem ich nachgewiesen und mitgetheilt habe (XI, 897), dass die aus α -Metaxyloisulfamid erhaltene Oxytoluylsäure mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, und dass sie identisch ist mit Schotten's Orthohomoparaoxybenzoesäure, haben nunmehr Iles und Remsen (XI, 1327) ganz dasselbe zu finden vermocht.

In dieser letzten Mittheilung protestirt Remsen dagegen, dass die Sulfamintoluylsäure, welche ihm die mit Eisenchlorid sich färbende Oxytoluylsäure lieferte, unrein gewesen sei. Er schreibt die Färbung einem Gehalt der letzteren an Oxyisoptalsäure zu — ganz vergessend, dass diese überhaupt keine „violette“ Färbung (XI, 462) verursachen kann.

Im weiteren Verlauf derselben Mittheilung (XI, 1328) zählt Remsen Beispiele dafür auf, dass ein Gemisch von isomeren Xylolsubstitutionsprodukten oder vielmehr ein Gemisch isomerer Substitutionsprodukte verschiedener Xylole durch Oxydation eine Verbindung liefern könne. Ich verstehe nicht recht, ob Remsen glaubt, dass wirklich z. B. durch Oxydation eines Gemenges von Brom-Metaxyloisulfamid und Brom-Paraxyloisulfamid nur eine einzige Bromtoluylsäure entstehe, oder ob er nur die citirten Arbeiten anderer Chemiker den seinigen als ähnlich an die Seite stellen will. Es liegt auf der Hand, dass sie dies nicht verdienen. Wenn zu einer Zeit, wo das Theerxyloisulfamid noch als einheitliche Substanz galt, aus demselben nicht alle möglichen Derivate, sondern zunächst nur die des in weitaus grösster Menge vorhandenen Metaxyloisulfamids erhalten wurden, so ist das doch ein ganz anderer Fall, als der, in welchem sich Remsen mit seinen letzten Arbeiten befindet.

Von den dann folgenden dunklen Anspielungen auf Eigenthümlichkeiten der Orthoverbindungen kann ich nur sagen, dass sie mit

Remsen's verkehrter Ansicht von der nothwendig gleichzeitig erfolgenden Oxydation zweier gleich situirter Methylgruppen (X, 1045, XI, 466, XI, 582) schlechterdings nichts zu thun haben.

Zum Schluss macht Remsen aufmerksam (XI, 1328) „auf einen Fehler, 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 angiebt, Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure.“

Das wäre nun allerdings etwas stark von uns und Jacobsen, — namentlich von Letzterem, denn Remsen glaubte es doch nur (vgl. freilich XI, 464; XI, 580), aber Jacobsen giebt es an.

Im Ernst muss ich indess jene Vergesellschaftung entschieden abweisen. Die von mir beschriebene Säure (XI, 900) ist Sulfaminisophtalsäure, und eine andere Säure bildet sich überhaupt nicht bei der Oxydation des α -Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstandenen Sulfamintoluylsäure.

Remsen, mit dessen Angaben die Eigenschaften meiner (allerdings keineswegs aus β -, sondern aus α -Amid entstandenen) Sulfaminisophtalsäure ganz ausnahmsweise gut übereinstimmen, glaubt nunmehr gefunden zu haben, dass die Säure keinen Stickstoff enthalte und dass ihr Bariumsalz viel reicher an Barium sei, als der Zusammensetzung des normalen sulfaminisophtalsäuren Salzes entspreche. Auch durch einige Neutralisationsversuche mit dem sauren Kaliumsalz hat Remsen sich überzeugen lassen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte.

Meine Sulfaminisophtalsäure enthält selbstverständlich Stickstoff. Aus 0.6820 g des bei 120° getrockneten sauren Kaliumsalzes wurden 0.5230 g Platinsalmiak erhalten, entsprechend 4.82 pCt. Stickstoff (anstatt 4.94 pCt.).

Um ein möglichst basisches Bariumsalz darzustellen, habe ich die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbarium gefällt. Von dem krystallinisch niedergefallenen und bei 120° getrockneten Bariumsalz wurden 1.1368 g in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Das gegläuhte schwefelsaure Barium wog 0.7040 g, entsprechend einem Bariumgehalt des sulfaminisophtalsäuren Salzes von 36.41 pCt. statt 36.06 pCt.

Um endlich auch den von Remsen erwähnten Neutralisationsversuch zu wiederholen, habe ich 1.9880 g des sauren sulfaminisophtalsäuren Kaliums mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlösung titrirt. Es wurden von letzterer 71.1 ccm verbraucht, während sich 70.25 ccm berechnen.

Sucht man nun nach einer Erklärung für Remsen's neuesten Irrthum, so kommt man in Versuchung, auf den räthselhaften, bei

132° schmelzenden Körper zurückzugreifen, den Remsen anfänglich für α -Metaxylolsulfamid hielt, der aber nach seinen bestimmten Angaben (X, 1044) durch Chromsäure leicht und vollständig verbrannt wurde.

Leider kommt Remsen auf diese Substanz in seinen späteren Publicationen garnicht zurück, sondern beschreibt (XI, 889) nur einige Versuche mit einem wirklichen Gemenge der beiden Xylolsulfamide, wo natürlich der Verlauf der Reaction ein ganz anderer war, als der früher eingehend geschilderte.

Möglicherweise könnte jener zweifelhafte Körper durch übermangansaures Kalium zu der stickstofffreien Säure Remsen's oxydirt worden und nun zum zweiten Male von Remsen mit dem α -Metaxylolsulfamid verwechselt sein.

Da es indess nach allem Bisherigen erlaubt sein wird, an der Existenz jenes durch Chromsäure völlig zerstörbaren Körpers und an der Genauigkeit der betreffenden Schilderung (X, 1044) zu zweifeln, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass Remsen wirklich das von mir beschriebene saure sulfaminisophtalsäure Kalium unter Händen gehabt, ja, dass er auch die freie Säure selbst (XI, 464) daraus dargestellt hat.

Als besten Weg zur Abscheidung dieser Säure bezeichnet Remsen das Kochen des Bariumsalzes mit concentrirter Schwefelsäure. Da im Allgemeinen das Kochen mit concentrirter Schwefelsäure für eine Sulfaminsäure nicht unbedenklich ist, habe ich dann die Zerlegung des Silbersalzes durch Salzsäure vorgezogen. Allerdings ist die Sulfaminisophtalsäure gegen heisse Schwefelsäure auffallend beständig, so dass sie z. B. beim Erhitzen mit 75procentiger Schwefelsäure auf 150° nicht verändert wurde. Immerhin ist es denkbar, dass Remsen neuerdings concentrirtere Schwefelsäure als das erste Mal zur Zerlegung seines Bariumsalzes anwandte und aus diesem Grunde früher wirklich Sulfaminisophtalsäure, jetzt aber Sulfoisophtalsäure aus den Salzen der ersteren erhielt.

Jedenfalls glaube ich, dass diese Salze in einer nächsten Publication Remsen's wieder als stickstoffhaltig figuriren werden, wie es sich für Verbindungen geziemt, die nach Remsen's eigener Wahrnehmung (XI, 580) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak entwickeln.