

Es geht aber auch aus dem Vorstehenden hervor, dass Reichenbach nur das Pittakall, nicht aber die Eupittonsäure, gekannt hat.

Was die technische Wichtigkeit des Farbstoffes betrifft, so dürfte das gefällte Urtheil von der Zukunft vielleicht als voreilig bezeichnet werden.

Hannover, den 14. November 1878.

### 550. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide.

(Eingegangen am 15. November.)

Eine beinahe rein persönliche und sehr beleidigende Mittheilung von O. Jacobsen in der letzten Nummer der Berichte, die mir zugekommen ist, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen und Erklärungen, welche aber nur die betreffenden Thatsachen berühren werden.

In meiner letzten Mittheilung (XI, 1328) habe ich gesagt, „die Säure, die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kalium gebildet wird, ist nicht Sulfaminisophtalsäure, sondern Sulfoisophtalsäure“. Jacobsen stellt nun folgende Behauptung auf: „Die von mir beschriebene Säure ist Sulfaminisophtalsäure, und eine andere Säure bildet sich überhaupt nicht bei der Oxydation des  $\alpha$ -Metaxylolsulfamids oder der zunächst daraus entstandenen Sulfamintoluylsäure“.

Diese Behauptung von Jacobsen ist, wenigstens zum Theil, einfach nicht richtig, wie er sich leicht überzeugen kann. Zum Ueberfluss habe ich jetzt die Hauptversuche von Iles persönlich wiederholt, und habe sie soweit in jeder Beziehung richtig gefunden. Ich lasse die Beschreibung dieser von mir ausgeführten Versuche hier kurz folgen, indem ich vorausschicke, dals nur vollkommen reine Sulfamintoluylsäure zu den Versuchen benutzt wurde.

Die Säure schmolz ganz constant bei  $254.5\text{--}255^{\circ}$  (corr.); sie wurde durch Schmelzen mit Kalihydrat in reine Oxytoluylsäure vom Schmpkt.  $174\text{--}175^{\circ}$  (corr.) übergeführt und ist dieselbe Säure, welche durch Oxydation sowohl aus reinem Xylolsulfamid (Schmpkt.  $137^{\circ}$ ) entsteht wie aus Gemischen von diesem Amid mit dem vom Schmelzpunkt  $96^{\circ}$ .

1 g dieser Säure, 5 g übermangansaures Kalium und 100 ccm Wasser wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben während sieben Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Etwas übermangansaures Kalium blieb unzersetzt. Einige Tropfen Alkohol wurden zugesetzt, um die Reduction zu Ende zu führen. Der Niederschlag des Manganhydroxyds wurde nun abfiltrirt, und das Filtriren ein paar Mal wiederholt, um eine ganz klare Lösung zu bekommen. Diese Lösung rea-

girte alkalisch. Sie wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit Salzsäure angesäuert. Ein schönes, krystallinisches Salz schied sich gleich aus. Dieses wurde abfiltrirt, gewaschen, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirte in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln und besass alle die äusseren Eigenschaften des von mir früher beschriebenen, sauren Kaliumsalzes. Die erste Ausscheidung wog nach dem Trocknen zwischen 0.8 und 0.9 g.

Ich habe nun eine kleine Portion dieses Salzes mit Natrium geschmolzen, die Lösung der Schmelze filtrirt, mit einer Eisenoxydullösung versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung war nicht im geringsten grün oder blau gefärbt. Diesen Versuch habe ich verschiedene Male wiederholt, natürlich mit demselben Resultat.

Man sieht also, dass dieses Salz keinen Stickstoff enthält und deshalb nicht ein Salz der Sulfaminisophtalsäure sein kann.

In der eben erwähnten Mittheilung habe ich einige Neutralisationsversuche erwähnt, „welche zeigen, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält“. Ich lasse die Zahlen einiger solcher Versuche folgen, welche von Neuem ausgeführt wurden:

I. 0.1909 g des Kaliumsalzes wurde mit  $\frac{1}{10}$  Normalammoniaklösung titirt. Von der Lösung wurden 12 ccm verbraucht, während sich 11.9 ccm berechnen.

II. Auf 0.17975 g des Salzes wurden 11.3 ccm der Ammoniaklösung verbraucht. Die berechnete Menge ist 11.2 ccm.

III. Auf 0.8338 g des Salzes wurden 52 ccm der Ammoniaklösung verbraucht. Die berechnete Menge ist 52.12 ccm.

Diese Versuche erlauben gar keinen Zweifel, dass das untersuchte Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Es ist also klar, dass, wenn wir die früher mitgetheilten Analysen des Kaliumsalzes mit in Betracht ziehen, wir es nicht mit einem Salz der Sulfaminisophtalsäure, sondern mit einem Salz der Sulfoisophtalsäure zu thun haben, und diese Verbindung ist durch Oxydation der reinen Sulfamintoluylsäure entstanden.

Man könnte vielleicht glauben, dass durch Oxydation in Wirklichkeit eine stickstoffhaltige Säure zuerst gebildet, und dass diese durch Eindampfen in alkalischer Lösung in die stickstofffreie Säure verwandelt werde. Jacobsen hat allerdings, wie ich, Salzsäure erst nach dem Eindampfen zugesetzt (siehe XI, 900); aber nichtsdestoweniger habe ich den Versuch so ausgeführt, dass die Möglichkeit dieser Erklärung ausgeschlossen ist.

Anstatt die Salzsäure nach dem Eindampfen der Lösung zuzusetzen, habe ich sie gleich nach beendigter Oxydation und Filtration

zugesetzt und die saure Lösung dann eingedampft. Das erhaltene Produkt enthält keinen Stickstoff und ist mit dem oben erwähnten, sauren Kaliumsalze absolut identisch.

In Betracht seiner bestimmten Behauptung, dass durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure keine andere Säure als die Sulfaminisophtalsäure gebildet wird, muss ich von Jacobsen öffentlich verlangen, das sei die von mir eben beschriebenen, einfachen Versuche wiederholt und die erhaltenen Resultate veröffentlicht. Ich verlange dieses im Interesse der Wissenschaft allein, denn ich glaube kaum, dass jemand, der eine solche Mittheilung wie die letzte von Jacobsen (XI, 1529) schreiben kann, an das Gutmachen einer grossen Ungerechtigkeit denken könnte.

Versucht man die Anomalien zwischen den Resultaten von Jacobsen und denen von mir zu erklären, so kommt man gleich in Verlegenheit. Die Eigenschaften der Verbindung, welche Jacobsen als Sulfaminisophtalsäure betrachtet, und der, welche nach meinen Versuchen unzweifelhaft Sulfoisophtalsäure ist, sind merkwürdigerweise beinahe identisch. So nahe stimmen sie mit einander überein, dass selbst Jacobsen zugiebt, ich hätte dieselbe Säure wie er und „*allem Anschein nach in reinem Zustande*“ unter Händen gehabt (XI, 904). Nicht allein die Säuren und die charakteristischen Kaliumsalze scheinen identisch zu sein, sondern beide Säuren geben auch sehr charakteristische Bariumsalze, welche in derselben Weise gebildet werden. Versetzt man die Lösung des sauren Kaliumsalzes der Sulfoisophtalsäure mit einer Lösung von Chlorbarium, so fällt beim Kochen ein sehr schwer lösliches, krystallinisches Bariumsalz aus. Jacobsen sagt (XI, 900): „*Aus der Lösung desselben (des sauren Kaliumsalzes) fällt Chlorbarium ein fast unlösliches, beim Kochen dichter und deutlicher krystallinisch werdendes Bariumsalz*“.

Wenn man also nicht wüsste, dass die eine der betreffenden Säuren Stickstoff enthält und die andere keinen, so würde man gleich diese zwei Körper für identisch halten. Aber man kann das natürlich nicht von zwei Körpern behaupten, von denen der eine Stickstoff enthält und der andere keinen. Was soll man nun sagen? Wenn ich nur etwas von dieser Sulfaminisophtalsäure bekommen könnte, so würde ich gern die vergleichende Untersuchung der zwei Körper übernehmen, aber bis jetzt ist es mir durchaus nicht gelungen, eine Spur von einer solchen Säure zu erhalten. Die genauen Bedingungen, welche zur Bildung der Säure nöthig sind, werden von Jacobsen nicht angegeben. Ich muss es also ihm überlassen, die Säure in grösserer Menge darzustellen und sie mit der Sulfoisophtalsäure genau zu vergleichen, und ich muss sagen, ich erwarte mit Interesse die Resultate der Untersuchung.

Ich habe früher erwähnt, dass ich durch Neutralisation der freien Sulfoisophtalsäure mit kohlensaurem Barium ein Bariumsalz dargestellt hatte, und dass „viel mehr Barium darin gefunden wurde, als für ein neutrales Salz der Sulfaminisophtalsäure erforderlich ist“. Ich fügte die Bemerkung hinzu: „Die Analysen stimmen jedoch nicht gut mit der berechneten Menge für das neutrale Salz der dreibasischen Sulfoisophtalsäure“. Ich habe von Neuem versucht, dieses neutrale Bariumsalz in reinem Zustande zu erhalten, aber vergeblich — einfach weil es durch Kochen seiner concentrirten, wässerigen Lösung eine theilweise Zersetzung erleidet, unter Bildung, wie es scheint, des oben erwähnten, schwer löslichen, sauren Bariumsalzes. Das neutrale Salz ist leicht löslich, wie folgender Versuch lehrt. Das schwer lösliche Bariumsalz, welches durch Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung des sauren Kaliumsalzes gebildet wird, wurde in Wasser mit kohlensaurem Barium gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlensäure und das Salz ging in Lösung. Diese Lösung wurde filtrirt und eingedampft. Während des Eindampfens schieden sich fortwährend kleine Mengen eines schwer löslichen Salzes aus, welches durch Zusatz von Wasser nicht wieder aufgelöst werden konnte. Das Salz, welches in Lösung war, krystallisirt nicht heraus, selbst wenn die Lösung auf ein sehr kleines Volumen eingedampft wurde. Wie wir früher das neutrale Salz darstellten, haben wir während des Eindampfens einige Male filtrirt und schliesslich zur Trockne eingedampft. Das analysirte Salz krystallisirte gar nicht. Diese Verhältnisse werden in meinem Laboratorium genau untersucht. Ich behalte mir ausdrücklich die Untersuchung der Sulfoisophtalsäure vor.

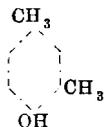
Hierdurch ist der wichtigste Theil des Angriffs von Jacobsen beantwortet. Es bleiben aber noch zwei Punkte, welche der näheren Erörterung bedürfen.

Indem Jacobsen von der von mir aus Sulfamintoluylsäure erhaltenen Oxytoluylsäure spricht, sagt er: „Nachdem ich nachgewiesen und mitgetheilt habe (XI, 897), dass die aus  $\alpha$ -Metaxylolsulfamid erhaltene Oxytoluylsäure mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, und dass sie identisch ist mit Schotten's Orthohomoparaoxybenzoëssäure, haben nunmehr Iles und Remsen (XI, 1327) ganz dasselbe zu finden vermocht

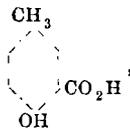
Die Thatsachen sind wie folgt: Wie ich die erste Mittheilung über die betreffende Oxytoluylsäure schrieb, lag keine Beschreibung dieser Säure in den Formeln vor. Gleich nachher hatte Hr. Schotten die Freundlichkeit, mir ein Exemplar seiner Dissertation zu schicken. Wie ich die Beschreibung seiner Orthohomoparaoxybenzoëssäure las, stellte ich einige Versuche an, welche gleich zeigten, dass diese mit unserer Säure identisch ist. In meiner nächsten Mittheilung darüber habe ich dann die Identität behauptet.

Schliesslich spricht Jacobsen in einem merkwürdigen Satze, auf den ich die Aufmerksamkeit der Leser dieser Berichte lenken möchte, von „dunklen Anspielungen auf Eigenthümlichkeiten der Orthoverbindungen“. Ich kann mich hier nicht auf eine detaillirte Discussion der Oxydationserscheinungen, welche in meinem Laboratorium untersucht worden sind, einlassen. Diese Untersuchungen sind noch im Gange und versprechen noch interessante Resultate. Die Veranlassung zu den Untersuchungen war die Beobachtung, welche ich während meiner Untersuchung über die Parasulfobenzoësäure machte, dass die Orthotoluolsulfosäure der Einwirkung der Chromsäuremischung im Wesentlichen widersteht, während die Paratoluolsulfosäure leicht in die entsprechende Benzoësäure übergeführt wird. Durch Versuche im hiesigen Laboratorium sowohl, wie auch durch Versuche, welche von v. Gerichten<sup>1)</sup> und vor kurzem von Schmitz<sup>2)</sup> über Nitromesitylsäuren ausgeführt wurden, ist jetzt ziemlich sicher festgestellt, dass negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste ausüben, wenn die Verbindungen mit sauren Oxydationsmischungen behandelt werden. Dieser Einfluss ist nicht so vollkommen, dass absolut keine Oxydation dieser Reste stattfindet, denn wir haben durch fortgesetzte Untersuchung gefunden, dass in jedem Falle ein sehr geringer Theil der Verbindungen selbst in saurer Lösung Oxydation, auch in dem Orthorest, erleidet — aber immerhin wird die Oxydation beinahe vollständig verhindert.

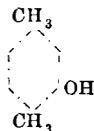
Die Versuche von Jacobsen deuten auf einen anderen interessanten Schluss. Durch Schmelzen mit Kalihydrat erhielt er (XI, 375) aus dem flüssigen Metaxylenol



eine Oxytoluylsäure



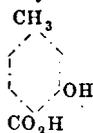
und aus dem Paraxylenol



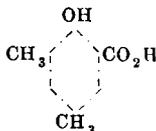
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 364.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 193, 160.

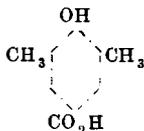
erhielt er (XI, 572) eine Oxytoluylsäure



Man sieht also, dass, wenn man mit Kalihydrat arbeitet, die Resultate ganz verschieden sind von denen, welche erhalten werden, wenn man mit dem sauren Oxydationsgemisch arbeitet. Im ersteren Falle wird der Orthorest oxydirt, während im letzteren gerade das Umgekehrte stattfindet. Ich glaube, dass bei der Bildung der Oxymesitylsäure wir es mit ähnlichen Erscheinungen zu thun haben. Diese Säure bildet sich durch Schmelzen von Mesitylensäure mit Kalihydrat. Findet die Umwandlung in derselben Weise statt wie in den Versuchen von Jacobsen, so hat die Oxymesitylsäure folgende Constitution:



denn danach wird eine der zwei Orthomethylgruppen oxydirt, nachdem die Umwandlung der Sulfogruppen in Hydroxylol bewirkt ist. Die Eigenschaften der Oxymesitylsäure sprechen ferner für die Richtigkeit dieser Ansicht. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid eine Färbung. Bekanntlich haben die Versuche von Tiemann und seinen Mitarbeitern es sehr wahrscheinlich gemacht, dass unter den aromatischen Oxysäuren nur Derivate der Salicylsäure diese zwei Eigenschaften besitzen. Hätte die Oxymesitylsäure die andere mögliche Constitution



so würde sie ein Derivat der Paraoxybenzoesäure sein.

Am Anfang dieser Mittheilung habe ich klar angedeutet, dass ich auf die persönlichen Angriffe Jacobsen's nicht antworten wollte; am Schluss sei mir noch die Bemerkung erlaubt, dass ich in der Zukunft mich auch nicht veranlasst fühlen werde auf solche Angriffe zu antworten. — Meine Untersuchungen werden fortgesetzt, und sollte jemand an der Genauigkeit der beschriebenen Versuche oder der Richtigkeit der Schlussfolgerungen zweifeln, so wird dieser Zweifel mit der Zeit jedenfalls gehoben werden.

Baltimore, Ver. St. v. Amerika, den 30. Oct. 1878.