

161. Oscar Jacobsen: Ueber Sulfaminmesitylensäuren und die zweite Oxymesitylensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 7. April.)

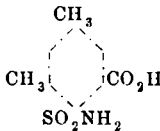
Wie Hall und Remsen ¹⁾ gefunden haben, wird das Mesitylensulfamid durch Chromsäure zu einer Sulfaminmesitylensäure oxydirt.

Aus der Oxydation von nur einer Methylgruppe folgerten die genannten Chemiker, dass jene Säure die Parasulfaminmesitylensäure sei.

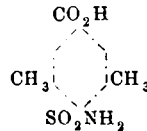
Ich habe auf die Unzulässigkeit dieser Folgerung schon bei früherer Gelegenheit hingewiesen ²⁾ und nunmehr die Oxydationsprodukte des Mesitylensulfamids eingehender untersucht, um einerseits die Constitution der fraglichen Sulfaminsäure festzustellen und ausserdem zu der bisher nicht bekannten zweiten Oxymesitylensäure zu gelangen.

Von der letzteren stand zu erwarten, dass sie sich durch gelindes Schmelzen der Parasulfaminmesitylensäure mit Kaliumhydroxyd werde darstellen lassen.

Meine Untersuchungen haben dies thatsächlich festgestellt, zugleich aber erwiesen, dass die von Hall und Remsen dargestellte Säure gerade nicht die Para-, sondern die Orthosulfaminmesitylensäure ist.



Orthosulfaminmesitylensäure,



Parasulfaminmesitylensäure.

Durch Kochen von Mesitylensulfamid mit Chromsäurelösung wird nur die Orthosulfaminsäure, durch Oxydation des Sulfamids mittelst Kaliumpermanganat aber ein Gemenge beider Sulfaminmesitylensäuren erhalten.

Ueber die Darstellung und Trennung dieser Säuren werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten und begnüge mich hier mit der kurzen Angabe ihrer Eigenschaften und ihrer über die Constitution entscheidenden Zersetzungen.

Die Orthosulfaminmesitylensäure entspricht im Allgemeinen der Beschreibung, welche Hall und Remsen von ihrer Sulfaminsäure gegeben haben, doch haben Diese sie nicht in ganz reinem Zustande erhalten.

Den Schmelzpunkt der von noxydirtem Sulfamid völlig befreiten Säure fand ich nicht bei 247°, sondern bei 259° (corr. 263°).

Die Säure ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich.

¹⁾ Diese Berichte X, 1040.

²⁾ Ebendasselbst XI, 894.

Beim Erkalten der wässerigen oder weingeistigen Lösung krystallisirt sie in wasserfreien, derben, kurzen, glasglänzenden Prismen.

Ihr Bariumsalz krystallisirt sehr gut in grossen, halbkugeligen Gruppen langer, seideglänzender Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Löslichkeit des Salzes nimmt mit der Temperatur rasch zu.

100 Theile Wasser lösen bei 0° nur 3.27 Theile, bei 20—22° schon 14 Theile des krystallisirten Salzes.

Das Kupfersalz enthält nach meinen Bestimmungen ebenfalls 3 Mol. Krystallwasser. Es ist in der Kälte einigermassen schwer löslich. Seine heisse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus hellblauen, seideglänzenden Nadeln bestehenden, weichen, lockeren Krystallmasse. Das entwässerte Salz ist dunkelgrün. Kalilauge löst das entwässerte Salz mit dunkelblauer Farbe.

Die Parasulfaminmesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr viel leichter als die Orthosulfaminsäure löslich. Aus ihrer heissen, wässerigen Lösung wird sie beim Erkalten in langen, feinen Nadeln ausgeschieden, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol und Aether ist auch diese Säure sehr leicht, in Chloroform nur sehr wenig löslich.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 276° (corr.), indess beginnt bei dieser Temperatur bereits eine Zersetzung. Die einige Zeit im Schmelzen erhaltene Säure erstarrt zu einer gelblichen, amorphen Masse, die dann schon bei niederer Temperatur wieder schmilzt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird aus dieser Parawie aus der Orthosulfaminsäure Mesitylensäure abgespalten.

Das Bariumsalz der Parasulfaminsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in langen, sternförmig gruppirten Nadeln.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 2.05 Theile des krystallisirten Salzes. In der Wärme ist dieses sehr viel reichlicher löslich.

Das Kupfersalz ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von dem Salz der Orthosulfaminsäure. Aus heisser Lösung abgeschieden, bildet es sehr kleine, harte, monokline Prismen von lebhaft ultramarinblauer Farbe.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das entwässerte Salz ist hell blaugrün. Von Kalilauge wird dies Salz nicht gelöst, sondern zersetzt.

Die Orthosulfaminmesitylensäure wird durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Ammoniakentwicklung leicht und vollständig zersetzt. Die Sulfamingruppe wird dabei aber nicht durch die Gruppe OK, sondern durch Wasserstoff ersetzt, so dass also Mesitylensäure entsteht und ein Schluss auf die Constitution der Sulfaminsäure aus dieser Zersetzung sich nicht ziehen lässt.

In ähnlicher Weise findet nach Senhofer ¹⁾ eine Ersetzung der SO₃H-Gruppe durch Wasserstoff statt bei einer Toluoldisulfonsäure, welche in der Kalischmelze neben Isorcin Salicylsäure liefert, ferner, wie ich beobachtete ²⁾, beim Schmelzen der Mesitolschwefelsäure, sowie der zweiten Sulfonsäure des flüssigen Metaxylenols mit Kaliumhydroxyd, wobei durch eine glatt verlaufende Reaction Orthooxymesitylensäure, beziehungsweise Parahomosalicylsäure entsteht.

Der hier neu hinzugekommene Fall zeigt, dass diese Art der Zersetzung nicht mit Nothwendigkeit an die gleichzeitige Oxydation einer Alkylkette und die Entwicklung von Wasserstoff gebunden ist.

Ich hoffe nächstens durch weitere Arbeiten zur Ermittlung ihrer Abhängigkeit von der Stellung der Sulfongruppe zu den übrigen Seitenketten geführt zu werden.

Kürzlich ist von Barth und Schreder ³⁾ auf abweichende Resultate bei Anwendung von Natrium- statt Kaliumhydroxyd hingewiesen worden.

Die Orthosulfaminmesitylensäure verhält sich ebenfalls in der Natronschmelze anders, als oben beschrieben wurde. Freilich wird auch hier nicht eine Oxymesitylensäure, sondern Mesitylensäure gebildet; die Zersetzung findet aber erst in wesentlich höherer Temperatur statt, und, augenscheinlich hierdurch bedingt, läuft eine andere Zersetzung nebenher, nämlich die Abspaltung von Kohlensäure. Nachdem die Mesitylensäure mit Wasserdämpfen aus der angesäuerten Lösung der Schmelze abdestillirt ist, krystallisirt aus dem Rückstand in erheblicher Menge das bei 137° schmelzende Metaxyloisulfamid, welches sich wie seine Homologen gegen schmelzende Alkalien sehr widerstandsfähig zeigt.

Da ich für dieses Sulfamid die Stellung 1, 3, 4 der Seitenketten nachgewiesen habe, so ist schon seine Entstehung ein Beweis für die angegebene Constitution der betreffenden Sulfaminmesitylensäure.

Als weiterer Beweis kommt aber hinzu, dass die hier von vornherein als Parasulfaminmesitylensäure bezeichnete isomere Säure durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd leicht und vollständig in eine Oxymesitylensäure und zwar nicht in die bisher allein bekannte Ortho-, sondern in die Paraoxymesitylensäure übergeführt wird.

Diese Paraoxymesitylensäure lässt sich nicht mit Wasser überdestilliren; zu ihrer völligen Reinigung wird sie daher zweckmässig zunächst in den mit Wasserdämpfen leicht destillirbaren Methyl- oder Aethyläther und nach dessen Verseifung noch in das gut krystallisirende Bariumsalz übergeführt.

1) Ann. der Chem. 164, 134.

2) Ann. der Chem. 194, 282.

3) Diese Berichte XII, 417.

Alkohol und Aether lösen die Säure leicht, Chloroform fast gar nicht. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Aus der langsam erkaltenden, heiss gesättigten, wässrigen Lösung wird die Säure in einzelnen, haarfeinen, mitunter schwach gefiederten, biegsamen Nadeln ausgeschieden, die man leicht von mehr als 10 cm Länge erhält.

Die weingeistige Lösung liefert kürzere, compactere Nadeln. Die krystallisirte Säure ist wasserfrei, weicht hierin also ab von ihren Homologen, der Paraoxybenzoësäure und den Homoparaoxybenzoësäuren, mit denen sie in ihrem sonstigen Verhalten grosse Uebereinstimmung zeigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223° (corr.)

Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer gross krystallisirten Masse. Durch vorsichtiges, weiteres Erhitzen lässt sie sich unzersetzt in kleinen Nadeln sublimiren. Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, spaltet sie sich schnell und vollständig in Kohlensäure und das feste Metaxylenol, welches ich früher ¹⁾ beschrieben habe und für dessen Constitution (1, 2, 3) diese Bildungsweise einen weiteren Beweis liefert.

Das Bariumsalz der Paraoxymesitylensäure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen, glasglänzenden Prismen, die kein Krystallwasser enthalten.

Es kann, abweichend von dem Bariumsalz der Orthooxymesitylensäure, ohne Zersetzung an der Luft bei 150° getrocknet werden.

Mit der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes geben Metallsalze die folgenden Reactionen:

Eisenchlorid: Braune, auch in heissem Wasser lösliche Fällung, in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiv dunkelbrauner Farbe löslich.

Schwefels. Zink: In der Kälte keine Fällung. Die Lösung trübt sich aber beim Erhitzen und wird in der Kälte wieder klar.

Schwefels. Kupfer: Hellgrüner, flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich reichlich löst und beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder abgeschieden wird.

Salpeters. Blei: Weisse Fällung, löslich in Essigsäure, sowie in viel heissem Wasser, beim Erkalten der Lösung kleine Nadeln bildend.

Salpeters. Silber: Flockiger Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Der Methyl- und Aethyläther der Paraoxymesitylensäure sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, gut krystallisirbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

¹⁾ Diese Berichte XI, 26.

Der Methyläther scheidet sich aus warmem Wasser, worin er etwas löslich ist, in sehr langen, biegsamen Nadeln aus, die nach dem Abfiltriren eine locker, asbestartig verfilzte Krystallmasse bilden. Er schmilzt bei 130°.

Der Aethyläther bildet nach der Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ölige Tropfen, die aber bald erstarren. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt der Aether in langen, feinen Nadeln, aus stärkerem in derberen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Die Paraoxyimesitylensäure lässt sich auch aus der β -Amidomesitylensäure gewinnen. Wird letztere in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und die heisse Lösung mit einer unzureichenden Menge von salpetrigsaurem Kalium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten die Oxysäure aus.

Ich habe die so erzeugte und aus ihrem Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure in ihren Eigenschaften und Reactionen ganz mit der aus Sulfaminsäure gewonnenen übereinstimmend gefunden; nur der Schmelzpunkt lag um einige Grade niedriger, da die Menge der auf diesem Wege dargestellten Säure zu gering war, um eine völlige Reinigung durch vorgängige Darstellung eines Aethers zu erlauben.

162. H. Köhler: Einiges über das Quecksilberjodid.

[Aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 5. April.)

In unseren chemischen Hand- und Lehrbüchern (z. B. Fittig, Gmelin-Kraut) findet man vielfach die Angabe, dass das Quecksilberjodid bei einer Temperatur von etwa 238° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit schmilzt. Im Laufe der Zeit bin ich häufig in die Lage gekommen, Quecksilberjodid von andern, ähnlich gefärbten Quecksilberverbindungen (Chlorojodiden) mit Zuhülfenahme des Schmelzpunkts zu unterscheiden. Ich machte dabei die Bemerkung, dass obige Angaben auf einer ganz falschen Beobachtung beruhen müssen. Ich fand nämlich den Schmelzpunkt des Quecksilberjodids bei den verschiedensten Präparaten stets genau zwischen 253—254° (Zincke's Thermometer von Dr. Geissler). Auch ist nach meiner Beobachtung die Farbe der geschmolzenen Masse niemals bernsteingelb, sondern stets blutroth, etwa von der Farbe des Chromacichlorids oder des Broms. Es fiel mir ausserdem noch auf, dass gegen den Schmelzpunkt hin (schon etwa bei 230°) die reingelbe Farbe des Jodids, welche bei 150° eintritt, in ein tiefes Orange übergeht.

Eine andere Beobachtung möchte ich hier noch anfügen. Schlesinger¹⁾ giebt an, dass sich das Quecksilberjodid aus einer Lösung

¹⁾ Repert. 25, 74 und Gmelin-Kraut VI. Aufl., Bd. III, p. 772.