

$C_9H_9Br_3$  erfordert 67.23 pCt. Br, und Destillat 190—200° gab ein gleichfalls festes Bromprodukt mit 62.27 pCt. Br,  $C_{11}H_{13}Br_3$  verlangt 62.33 pCt. Br.

Destillat 130—140° lieferte bei der Nitrirung Trinitroxylol mit dem Schmelzpunkt 176°.

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung des Camphers mit Jod bei längerem Erhitzen auf 250° dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen, welche bei Cymol und Terpentinöl beobachtet worden und entsteht auch hier wohl im ersten Stadium Cymol, welches das Material für die Bildung der sonstigen nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe bildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Prag, Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

### 96. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich auf's Deutlichste gezeigt, dass die Säure, welche durch Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung gebildet wird, Sulfoisophtalensäure ist. Die Beweise, die ich angeführt habe, sind folgende:

1) Das Oxydationsprodukt, welches in der Form des sauren Kaliumsalzes erhalten wird, giebt nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction.

2) Das saure Kaliumsalz enthält noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Die Säure, die ihm zu Grunde liegt, ist deshalb eine dreibasische Säure.

3) Das Bariumsalz, welches ein Atom Barium in dem Molekül der Säure enthält, hat noch saure Eigenschaften. In wässriger Lösung mit kohlensaurem Barium erwärmt, entwickelt sich Kohlensäure, und es wird ein leicht lösliches Bariumsalz gebildet. Dieses Salz enthält viel mehr Barium, als das saure Bariumsalz, aus dem es erhalten wird.

Ich habe geglaubt, und ich glaube noch, dass diese Beweise mit den analytischen Zahlen, Eigenschaften, Bildungsmethode und Umwandlungen znsammengenommen genügend sind. Da aber vor Kurzem Jacobsen<sup>2)</sup> noch einmal versucht hat, meine Resultate und Schlussfolgerung in Zweifel zu ziehen, so erlaube ich mir, ehe ich zur Besprechung der drei oben angeführten Beweise übergehe, noch einen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1328; XI, 2088.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2316.

sehr wichtigen Grund anzugeben, warum man genöthigt ist, mein Produkt als Sulfoisophthalsäure zu betrachten.

Versucht man die Menge des vorhandenen Stickstoffs zu bestimmen, so findet man nie mehr als 0.2 Procent! Der Versuch ist verschiedene Male gemacht worden und immer mit demselben Resultat. Für die Bestimmung wurde das saure Kaliumsalz mit fein gepulvertem Kupfersalz innig gemischt und im Uebrigen genau wie gewöhnlich verfahren. Zuerst wollte ich den Resultaten der Analysen nicht trauen, aber nachdem fünf oder sechs sehr vorsichtig ausgeführte Analysen genau übereinstimmende Resultate lieferten, musste ich gegen meinen Willen schliessen, dass der Körper keinen Stickstoff enthält. Es kann nicht der geringste Zweifel über die Richtigkeit dieses Schlusses existiren. Enthält der Körper aber keinen Stickstoff, so muss er Sulfoisophthalsäure sein.

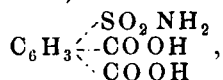
In seiner letzten Mittheilung bestätigt Jacobsen meine Beobachtung, dass das saure Kaliumsalz, welches den Gegenstand dieser Discussion bildet, die Lassaigne'sche Stickstoffreaction nicht giebt, aber diese Thatsache soll auf einmal kein Beweis für die Abwesenheit des Stickstoffs sein. Weil der Körper Schwefel und Stickstoff enthält, soll sich Rhodankalium bilden und kein Cyankalium, und deshalb bekomme man keine Reaction. Dies sei sogar Alles „recht selbstverständlich“. Aehnliche Körper, „wie z. B. die Amide der Sulfonsäuren, wie Rhodankalium, Sulfoharnstoff, Taurin, Cystin u. s. w.“ geben, nach der Lassaigne'schen Methode geprüft, auch keine Stickstoffreaction! — Jeder kann sich in fünf Minuten überzeugen, dass diese Behauptungen total unrichtig sind. Es versteht sich von selbst, dass ich früher Körper, welche wirklich Stickstoff und Schwefel enthalten, nach der Lassaigne'schen Methode auf Stickstoff geprüft habe, und ich habe immer die Reaction auf's Deutlichste bekommen. Ich habe aber jetzt von Neuem folgende Verbindungen, welche alle „Amide der Sulfonsäuren“ sind, geprüft:

Parasulfaminbenzoësäure, Sulfaminmesitylensäure, Mesitylensulfamid, saures sulfaminterephthalsäures Kalium, Cymolsulfamid, Toluolparasulfamid, Metaxylolsulfamid, Anhydroorthosulfaminbenzoësäure, Orthotoluolsulfamid, Sulfaminparatoluylsäure.

Alle diese Verbindungen geben die Reaction ganz deutlich. Ich hätte gern noch andere „Amide der Sulfonsäuren“ geprüft, aber leider habe ich keine weiteren in meiner Sammlung. Sulfoharnstoff, Taurin und Cystin besitze ich auch nicht. Ich habe aber folgenden Fundamentalversuch gemacht, der die ganze Grundlage des Jacobsen'schen Einwandes gegen die Lassaigne'sche Reaction mit einem Schlage zerstört. Nach Jacobsen geben diejenigen organischen Körper, welche Stickstoff neben Schwefel enthalten, nicht die Stickstoffreaction, weil Rhodanmetall gebildet wird und kein Cyanmetall. Ich habe nun

Rhodankalium (ein chemisch reines Präparat) mit Natrium geschmolzen und habe dann durch Behandlung mit Eisensalzen u. s. w. den charakteristischen, blauen Niederschlag bekommen. Ich zweifle nicht, dass bei der Behandlung der stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit Natrium etwas Rhodannatrium gebildet wird, aber Schwefelnatrium wird auch gebildet, da beim Ansäuern immer Schwefelwasserstoff entwickelt wird; und ferner, wie man aus dem eben beschriebenen Versuch ersieht, wird das gebildete Rhodannatrium unter Bildung von etwas Cyanmetall zersetzt. Es ist also die Lassaigne'sche Reaction für diejenigen Körper, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, durchaus nicht zu verwerfen.

Wir haben nun folgenden Fall zu betrachten: Zehn Körper, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, zeigen die Lassaigne'sche Reaction genau wie Körper, die keinen Schwefel enthalten. Alle geprüften Körper, von denen wirklich bekannt ist, dass sie Stickstoff und Schwefel enthalten, geben die Stickstoffreaction. Ein neuer Körper giebt die Reaction nicht. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd giebt dieser neue Körper keinen Stickstoff ab. Dieser neue Körper ist ein Salz einer dreibasischen Säure. Wie kann unter diesen Umständen dieser neue Körper die Formel,



besitzen, welche Jacobsen ihm zuschreibt?

Um nun trotz dieser Thatsachen die Gegenwart von Stickstoff in dem Körper zu beweisen, giebt Jacobsen eine neue Methode an, auf Stickstoff zu prüfen. Diese besteht darin, dass man den Körper mit Eisenpulver mischt, und dieses Gemisch dann genau wie nach dem Lassaigne'schen Verfahren behandelt. Ich habe mein Salz nach dieser Methode geprüft und einen blauen Niederschlag erhalten. Ich habe aber mit Zucker und doppelt weinsaurem Natron-Kali denselben Niederschlag erhalten. Das Eisen, welches dazu benutzt wurde, war aus reinem Eisenoxyd durch Reduction mit Wasserstoff erhalten; der Zucker war wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt worden; und das weinsaure Salz war eins der reinsten Präparate, welches ich jemals in den Händen gehabt habe. Woher der blaue Niederschlag rührt, weiss ich vorläufig nicht — jedenfalls nicht aus den organischen Körpern. Ich hoffe gelegentlich auf diese Reaction wieder zurückkommen zu können. Für meinen jetzigen Zweck ist sie von untergeordnetem Interesse.

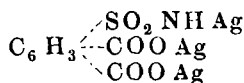
Die Bildung der Sulfoisophtalsäure durch Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure ist durchaus keine allein dastehende Thatsache. Drei vollkommen analoge Fälle sind in diesem Laboratorium aufgefunden worden. 1) Aus dem Toluolorthosulfamid entsteht als ein

Produkt Orthosulfobenzoësäure; 2) aus Sulfaminparatoluylsäure entsteht Sulfoterephtalsäure; und 3) aus Toluoldisulfamid entsteht, wie Hr. Fablberg gefunden hat, Disulfobenzoësäure. In allen diesen Fällen können aber auch unter den richtigen Umständen stickstoffhaltige Produkte erhalten werden.

Was nun die Neutralisationsversuche mit dem sauren Kaliumsalz betrifft, so habe ich nur meine früheren Angaben hierüber unzweideutig zu wiederholen. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr scharf mit den berechneten überein. Diese Zahlen wurden von vier verschiedenen Herren erhalten — und zwei von ihnen hatten keine Kenntniss von der Zusammensetzung des Salzes. Die Neutralisationsversuche beweisen, ich wiederhole es, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Dass ich mit dem neutralen Bariumsalz keine guten Resultate bekommen habe, ist gewiss nicht merkwürdig. Ich habe mich überzeugt, dass das Salz beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung Zersetzung erleidet. Aehnliches ist schon bei der Sulfoterephtalsäure beobachtet worden. Ascher<sup>1)</sup>, der diese Säure aus Terephtalsäure dargestellt hat, erhielt beim Neutralisiren mit kohlen-saurem Barium und Eindampfen der Lösung nicht das neutrale Salz, sondern ein Salz von der Formel  $(C_6 H_3 \cdot SO_3 \cdot COOH \cdot COOH)_2 Ba$ . Diese Art der Zersetzung, die gewiss manches Interesse bietet, soll hier weiter studirt werden. Es sind augenblicklich zwei Untersuchungen im Gange, die das specielle Studium der Salze der Sulfoisophtalsäure und Sulfoterephtalsäure zum Zweck haben. Da ich mir früher ausdrücklich das weitere Studium der Sulfoisophtalsäure vorbehalten habe<sup>2)</sup>, so ist es schwer einzusehen, wie Jacobsen dazu kommt, dasselbe Studium zu unternehmen.

Schliesslich ein Wort über den merkwürdigen Versuch, den Jacobsen beschreibt, um zu zeigen, dass die Säure, die er in den Händen hat, keine Anhydroverbindung ist. Da das Kaliumsalz, von welchem Jacobsen ausging, nicht die Stickstoffreaction zeigte, so ist es sicher, dass es wirklich das saure Kaliumsalz der Sulfoisophtalsäure ist, denn ich habe mich überzeugt, dass das Salz der Sulfaminsäure sich wie andere stickstoffhaltige Körper verhält, d. h. die Lassaigne'sche Stickstoffreaction giebt. Es folgt daher, dass das Salz, welches zu dem betreffenden Versuch benutzt wurde, und welches Jacobsen als



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 2.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 2088.

betrachtet, das neutrale Silbersalz der Sulfoisophthalsäure war. Dieses Salz wurde nun mit trockner Salzsäure behandelt, und dann mit trockner Luft. Hätte sich die Anhydrosäure gebildet, meint Jacobsen, so müsste eine vorgelegte Chlorcalciumröhre so viel an Gewicht zunehmen, als der abgegebenen Wassermenge entspricht. Da aber diese Chlorcalciumröhre nicht so viel zugenommen hat, so hat sich keine Anhydroverbindung gebildet. Der Versuch lehrt eben gar Nichts; denn wenn man Salzsäure, die „durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid“ getrocknet ist, durch eine Chlorcalciumröhre leitet, so entzieht die Säure dem Chlorcalcium theilweise das Wasser, welches darin vorhanden ist. Hr. Fahlberg hatte die Freundlichkeit, einen Versuch anzustellen, der dieses deutlich beweist. Die vorgelegte Chlorcalciumröhre nahm allmählig an Gewicht ab. Der Versuch wurde zwei Tage lang fortgesetzt, und alle zwei oder vier Stunden die Röhre gewogen. Jedermal zeigte sich eine Abnahme.

Es giebt eine viel bessere Methode, um zu entscheiden, ob die stickstoffhaltige Säure aus Sulfaminmetatoluylsäure die Anhydroverbindung sei oder nicht; und das ist die Methode der quantitativen Analyse. Bestimmt man die Menge des Stickstoffs und des Schwefels, so kann man nicht mehr in Zweifel sein. Ich habe früher Analysen und Neutralisationsversuche mitgetheilt <sup>1)</sup>. Das hat Jacobsen aber nicht gethan. Es ist auch die beste Methode, um endgültig festzustellen, ob das gewöhnliche Oxydationsprodukt aus Sulfaminmetatoluylsäure Stickstoff enthält oder nicht. Ich habe diese Methode benutzt und die Resultate mitgetheilt. Vielleicht versucht Hr. Jacobsen, ehe er Weiteres über diesen Gegenstand veröffentlicht, den Stickstoff in dem fraglichen (?) Körper quantitativ zu bestimmen. Der Versuch ist sehr lehrreich — aber auch entscheidend.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 9. Februar 1880.

### 97. G. J. W. Bremer: Ueber die Spaltung der inactiven Aepfelsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Durch Reduction der Traubensäure mittelst Jodwasserstoff war es mir früher schon gelungen, eine optisch inactive Aepfelsäure darzustellen (diese Berichte VIII, 1594), von der ich schon damals glaubte, dass sie in Rechts- und Linksäpfelsäure zerlegt werden könnte. Um die Trennung zu ermöglichen, war ein grössere Menge der Säure nöthig und habe ich daher auf's Neue Traubensäure reducirt und 13.8 g Material erlangt. Um mehr Sicherheit bei der Operation zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1437.