

378. Oscar Jacobsen und H. Lönnes: Ueber die α -Sulfoisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Als der Eine von uns verschiedene Salze der α -Sulfaminisophtalsäure und die daraus abgeschiedene Säure selber beschrieb (diese Berichte XI, 900), welche letztere später von Remsen als Anhydrosäure erkannt worden ist, lag kein Grund vor, die Säure für verschieden von Remsen's Sulfaminisophtalsäure zu halten, in deren Beschreibung (diese Berichte XI, 464) höchstens der Ausdruck „leicht löslich“ auffallen konnte. Es lag namentlich die Vermuthung fern, dass Remsen's Säure keinen Stickstoff enthalte, da sie in der Kalischmelze soviel Ammoniak entwickelte, dass Remsen nach dem Aufhören dieser Entwicklung die Beendigung der Operation beurtheilen konnte. (Diese Berichte XI, 580.) Später fand Remsen (diese Berichte XI, 2088) trotzdem, dass die Säure stickstofffrei sei, und nach seiner letzten Angabe (diese Berichte XIII, 348) soll sie wenigstens nicht mehr als 0.2 pCt. Stickstoff enthalten.

Nachdem Remsen früher (diese Berichte XI, 2089) bedauert hatte keine vergleichende Untersuchung der Sulfoisophtalsäure und der Sulfaminisophtalsäure vornehmen zu können, weil ihm die letztere niemals als Oxydationsprodukt der Sulfamintolylsäure begegnete, theilte er später mit (diese Berichte XII, 1436), dass, falls bei der Oxydation Kalilauge zugesetzt werde, doch sulfaminisophtalsaures Kalium entstehe, ohne Kalizusatz aber sulfoisophtalsaures Kalium.

Wir unsererseits erhalten auch jetzt unter allen Umständen nur das Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure, aus welchem dann die in der vorigen Notiz als Anhydrosäure anerkannte Säure abgeschieden werden kann.

Um zu der wirklichen α -Sulfoisophtalsäure zu gelangen und sie mit jener Säure vergleichen zu können, haben wir nunmehr das α -metaxyloisophtalschwefelsaure Natrium in wässriger Lösung mit überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt und geben hier die Beschreibung der so erhaltenen α -Sulfoisophtalsäure, soweit sie für deren Charakterisirung erforderlich ist.

Aus der concentrirten, mittelst Alkohol entfärbten Flüssigkeit wurde zunächst durch Salzsäure ein saures Kaliumsalz der α -Sulfoisophtalsäure von der Formel $C_6H_3 \cdot (CO_2)_2 \cdot SO_3 \cdot H_2K + 2H_2O$ ausgeschieden. Dasselbe krystallisirt sehr schön in farblosen, spröden, glasglänzenden Nadeln, ist in der Kälte ziemlich schwer löslich und stimmt auch in seinem Krystallwassergehalt mit dem sauren, sulfaminisophtalsauren Kalium überein.

Durch essigsäures Blei wurde aus der heissen Lösung dieses Kaliumsalzes ein fast unlösliches, krystallinisches Bleisalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff eine Lösung der freien Säure erhalten.

Die α -Sulfoisophtalsäure, $C_6H_3 \cdot (CO_2H)_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$, krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung in farblosen, flachen Nadeln. Nach noch weiterem Eindampfen erstarrt ihre Lösung fast vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ganz wie die überhaupt sehr ähnliche γ -Sulfoisophtalsäure (diese Berichte XIII, 704) lässt sich die Säure aus verdünnter Schwefelsäure viel leichter als aus Wasser krystallisiren.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird sie leicht in α -Oxyisophtalsäure übergeführt.

Die Säure ist sehr hygroskopisch und löst sich in weniger als gleichen Theilen Wasser. Sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet kam sie zwischen 235 und 240° (uncorrigirt) zum Schmelzen.

Die (Anhydro-) Sulfaminisophtalsäure hingegen schmilzt constant bei 284° (corrigirt 289°), sie löst sich bei 10° erst in 220 Theilen Wasser und lässt sich aus ihrer wässrigen Lösung durch Aether ausschütteln.

Aus der Lösung der freien Sulfoisophtalsäure oder ihres sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum selbst bei ziemlich grosser Verdünnung nach kurzer Zeit ein schwer lösliches, in kleinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz gefällt von der Formel $C_6H_3 \cdot (CO_2)_2 \cdot SO_3 \cdot HBa + 3H_2O$. Aus der vorher mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Sulfoisophtalsäure fällt Chlorbaryum, und zwar langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen ein Baryumsalz, welches sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser löst.

Die letztere Reaktion zeigt auch die Sulfaminisophtalsäure, während die freie (Anhydro-)Säure mit Chlorbaryum keinen Niederschlag giebt.

Ferner wird die Lösung der freien Sulfoisophtalsäure oder ihres sauren Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber nicht gefällt. Nur nach dem Neutralisiren mit Ammoniak verursacht überschüssiges Silbersalz eine voluminöse, flockige Fällung, die sich in einem Ueberschuss des Ammoniaksalzes leicht wieder auflöst.

Dagegen giebt die freie (Anhydro-) Sulfaminisophtalsäure und ihr saures Kaliumsalz selbst bei grosser Verdünnung mit salpetersaurem Silber einen voluminösen, bald undeutlich krystallinisch werdenden Niederschlag.

Nach den hier angegebenen Eigenschaften und Reaktionen sind die Sulfosäure und die Anhydrosulfaminsäure leicht zu unterscheiden. Weitere Angaben über die α -Sulfoisophtalsäure wird H. Lönnes in einer ausführlicheren Arbeit zusammenstellen.

379. W. Harmsen: Ueber die Nitrometaxyloisulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine Nitroxylsulfonsäure liegt bis jetzt nur eine kurze Notiz von Beilstein vor¹⁾. Dieser erhielt sie durch längeres Erwärmen eines aus rohem Xylol dargestellten, bei 240° siedenden Nitroxyls mit rauchender Schwefelsäure.

Nachdem jetzt ein einfacher Weg zur Darstellung beliebig grosser Mengen reinen Metaxylois nachgewiesen ist, bin ich von diesem ausgegangen, um zunächst reines Nitrometaxylois und aus diesem eine Sulfonsäure darzustellen.

Das Metaxylois, aus reiner, gut krystallisirter α -Sulfonsäure abgeschieden, wurde sehr allmählig in die dreifache Menge abgekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen, das Produkt der Einwirkung wiederholt mit Wasser und verdünnter Lauge gewaschen, dann zunächst mit Wasserdämpfen, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich im Kohlensäurestrom destillirt. Nach einmaliger Fraktionirung ging bis auf einen sehr kleinen Rest die gesammte Menge des Nitroxyls bei 238° (corrig. 243—244°) über. Dasselbe bildete eine hellgelbe, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit.

Ein Theil dieses Nitroxyls wurde durch Zinn und Salzsäure reducirt, das mit Wasserdampf destillirte Xylidin in schwefelsaurer Lösung durch Versetzen mit salpetrigsaurem Kalium und nachfolgendes Erhitzen in das Phenol übergeführt.

Das so erhaltene Metaxylenol, durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, bildete eine bei — 20° nicht fest werdende Flüssigkeit, die sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid hellblau, in alkoholischer Lösung tief grün färbte. Seine Identität mit dem von Jacobsen untersuchten 1, 3, 4 Metaxylenol wurde weiter bestätigt durch seine Ueberführung in das Tribromderivat (Schmelzp. 177—178°) und in das sehr charakteristische Baryumsalz der ersten Sulfonsäure jenes Metaxylenols.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 272.