

stanzverlust erzeugen, und die Ausbeute an Amido und Diazverbindungen soll nach Stebbins eine zufriedenstellende sein.

Schliesslich möchte ich den Herren Professor Hofmann, Wurz und Chandler, in dessen Laboratorien einige von diesen Untersuchungen angefangen wurden, meinen besten Dank ausdrücken; die neuesten Untersuchungen waren aber im hiesigen Laboratorium des Southern Medical College ausgeführt.

Atlanta, Ga., V. S. A., Dec. 17. 1880.

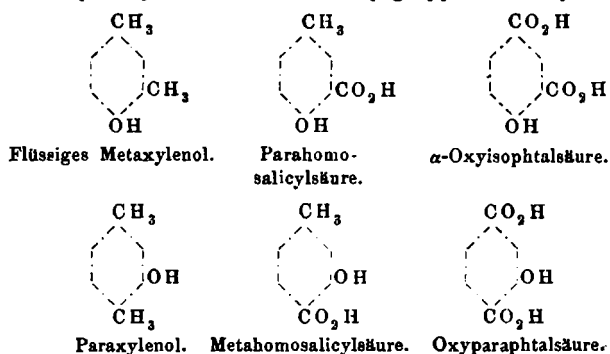
9. Oscar Jacobsen: Oxtoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

III. Mittheilung.

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

(Eingegangen am 29. Decbr 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden, wie ich früher mittheilte (diese Berichte XI, 374 und 570), das flüssige Metaxylenol und das Paraxylenol zu Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren oxydirt, und zwar in der Weise, dass in jedem Falle zunächst die dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe der Oxydation verfällt:



Aus dem einzigen bisher bekannten (1, 2, 4) Orthoxylenol, in welchem eine dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe überhaupt nicht vorhanden ist, bilden sich in der Kalischmelze keine derartigen Säuren. Die bei dem betreffenden Versuch in höchst geringer Menge erhaltene Säure vom Schmelzp. 198° (XI, 381) erwies sich später (XII, 437) als Oxyparaxylylsäure, verdankte also ihre Entstehung nur einer geringen Verunreinigung des Orthoxylols mit Pseudocumulol.

Ich bin nunmehr auf anderem Wege durch höchst sauber verlaufende Reaktionen zu den vom Orthoxylenol sich ableitenden Oxy-säuren gelangt, indem ich das Orthoxylolsulfamid zu Sulfaminsäuren oxydirte und diese mit Kaliumhydroxyd schmolz.

Zu einer Lösung von 20 g reinem Orthoxylolsulfamid und 10 g Kaliumhydroxyd in 1 L warmem Wasser wurde allmählich eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser hinzugefügt und das Ganze schliesslich bis zur vollständigen Entfärbung in einem auf 60—70° erhitzten Wasserbade stehen gelassen.

Aus dem mit Salzsäure fast neutralisirten und auf 300 ccm eingedampften Filtrat schieden sich noch fast 2 g unveränderten Sulfamids ab. Die davon getrennte und noch etwas weiter eingedampfte Flüssigkeit erstarrte nach dem Uebersättigen mit Salzsäure beim Erkalten grösstentheils zu einer weichen Krystallmasse.

Unter'm Mikroskop liess sich, mehr an den verschiedenen Dimensionen, als an Formverschiedenheit der einzelnen Nadeln erkennen, dass zwei verschiedene Säuren vorlagen.

Zur Trennung derselben erwies sich nicht die Calciumsalze, wohl aber die Kaliumsalze als sehr geeignet.

Es scheidet sich zuerst ein Kaliumsalz in wasserfreien, grossen, derben, glasglänzenden Krystallen von rhomboëderartigem Habitus ab. Zuletzt bleibt die Lösung des zweiten Kaliumsalzes als syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche erst nach langem Verweilen über Schwefelsäure krystallinisch wird.

Das erste Kaliumsalz ist durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen, und auch die Lösung des zweiten ist, nachdem sich bei längerem Stehen in der Kälte noch einige grosse Krystalle des ersten Salzes abgesetzt haben, nur noch mit Spuren desselben verunreinigt.

Der Reindarstellung der zweiten Säure kommt es ausserdem sehr zu statten, dass sie, namentlich in der Wärme, erheblich schwerer löslich ist, als die Säure des gut krystallisirenden Kaliumsalzes.

Die Bestimmung des Schwefels in den beiden bei 100° getrockneten Säuren ergab 14.92 pCt. und 15.08 pCt. Schwefel, während die Formel der Sulfamintoluylsäuren 14.89 pCt. verlangt.

Die Säure aus dem gut krystallisirenden Kaliumsalz erwies sich bei der weiteren Untersuchung als diejenige, welche nach Analogie der Tiemann'schen Benennung der Oxytoluylsäuren als *Metahomoparasulfaminbenzoësäure* zu bezeichnen ist.

Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem nur wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in schönen, langen Nadeln. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, Chloroform und Petroleumäther nur spurenweise.

Der Schmelzpunkt liegt bei 217°. (Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Bestimmungen, ganz eintauchend.)

Das Ammoniaksalz ist, wie das beschriebene Kaliumsalz, sehr gut krystallisirbar; es bildet derbe, durchsichtige Prismen. Mit seiner Lösung giebt Eisenchlorid einen hellbraunen, in überschüssigem

Reagens nicht löslichen Niederschlag. Schwefelsaures Kupfer fällt nur aus der concentrirten Lösung allmählich das gut krystallisirende Kupfersalz, welches hellblaue Krystalle von würfelförmlichem Habitus bildet und sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe löst. Salpetersaures Silber fällt ebenfalls erst nach einiger Zeit das in der Wärme leicht lösliche, in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz.

Salpetersaures Blei erzeugt nur in ziemlich concentrirter, basisch essigsaures Blei auch in verdünnter Lösung einen krystallinischen, in Siedhitze leicht löslichen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt eine voluminöse, ganz unlösliche, Quecksilberchlorid überhaupt keine Fällung.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° wird aus der Sulfaminsäure Orthotoluylsäure abgespalten.

Die zweite Sulfaminsäure, welche bei meinem Versuch fast in gleicher Menge wie die erste entstanden war, muss als Parahomometasulfaminbenzoëssäure bezeichnet werden. Sie krystallisirt, wie die erste, ausgezeichnet schön in langen, aber spröderen und in heissem Wasser erheblich weniger leicht löslichen Nadeln. Auch sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform und Petroleumäther fast gar nicht löslich.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 243°.

Das Kalium- und Ammoniaksalz sind äusserst leicht löslich. Ihre Reaktionen gleichen denen der ersten Sulfamintoluylsäure. Das Kupfersalz krystallisirt in schönen Gruppen grosser, hellblauer, sechsseitiger Tafeln, das Silbersalz in kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° giebt auch diese Säure reine Orthotoluylsäure (Schmelzp. 101—102°).

Mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen liefern beide Sulfaminsäuren unter starkem Aufschäumen von Ammoniak die entsprechenden Oxytoluylsäuren.

Die so aus der bei 217° schmelzenden ersten Sulfaminsäure entstandene Oxysäure erwies sich als identisch mit der von Tiemann und Schotten (XI, 778) dargestellten Metahomoparaoxybenzoëssäure.

Aus ihrem umkrystallisirten Calciumsalz abgeschieden und bei 100° getrocknet schmolz sie ganz constant bei 179°. (Tiemann und Schotten fanden 177—178° uncorrectirt.)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sie sich nicht in grösseren Krystallen, sondern als eine lockre, krystallinische Masse aus, welche unterm Mikroskop als aus dichten Büscheln kleiner Nadeln bestehend erkannt wird.

Die lufttrockne Säure enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. (Gefunden 6.12 pCt., berechnet 5.59 pCt.)

In Alkohol und Aether löst sich die Säure sehr leicht, in Chloroform fast gar nicht. Die Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid keine violette oder blaue, sondern nur eine etwas dunkler braune Färbung, als dem zugesetzten Eisenchlorid entspricht. Eine Fällung wird in der kalt gesättigten wässrigen Lösung der freien Säure durch Eisenchlorid nicht hervorgerufen; die Lösungen ihrer Salze aber geben mit diesem Reagens einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiv dunkelbrauner Farbe löst.

Das Calciumsalz ist leicht löslich und krystallisirt gut in derben, durchsichtigen Krystallen, die meistens zu Krusten vereinigt sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus seiner Lösung wird durch Ammoniak kein basisches Salz gefällt.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfällt die Säure in Kohlensäure und in auch bei -20° flüssig bleibendes Metakresol.

Die zweite der oben beschriebenen Sulfamintoluylsäuren liefert in der Kalischmelze die bisher nicht bekannte Parahomometaoxybenzoësäure. Diese ist in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze aber noch erheblich leichter löslich, als die vorige Säure. In Alkohol und Aether löst sie sich ebenfalls sehr leicht, in Chloroform nur sehr wenig.

Beim Erkalten ihrer wässrigen Lösung krystallisirt die Säure sehr gut in ziemlich grossen, durchsichtigen Prismen.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 172° .

Die Säure lässt sich ohne Zersetzung in Nadeln sublimiren, ist auch mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Mit der neutralen Lösung ihres Ammoniaksalzes giebt Chlorbaryum auch auf Zusatz von Ammoniak keine Fällung. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag, der erst in viel heissem Wasser löslich ist, auch in überschüssigem Eisenchlorid sich nur sehr wenig, und zwar ohne dunklere Färbung, auflöst. (Derselbe Niederschlag entsteht auch in der kalt gesättigten wässrigen Lösung der freien Säure.)

Salpetersaures Blei verursacht nur eine geringe Trübung, basisch essigsaures Blei einen starken, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist.

Das Kupfer- und das Silbersalz sind ziemlich leicht löslich, so dass sie nur bei grosser Concentration der Lösungen allmählich krystallinisch gefällt werden. Das Kupfersalz krystallisirt in Rosetten hell blaugrüner, rhombischer Blättchen.

Durch stundenlanges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $210-220^{\circ}$ wird die Säure nicht angegriffen.

Die Parahomometaoxybenzoësäure ist die siebente Oxytoluylsäure. Mit ihr sind jetzt alle diejenigen Oxytoluylsäuren bekannt, welche sich von den von mir dargestellten vier Xylenolen ableiten, während von den überhaupt theoretisch möglichen Oxytoluylsäuren noch drei fehlen.

Von jeder der beiden beschriebenen Sulfamintoluylsäuren wurde ein Theil durch Erwärmen ihrer schwach alkalischen Lösung mit der allmählich zugesetzten doppelten Menge gelösten Kaliumpermanganats weiter oxydirt.

Das auf ein kleines Volumen eingedampfte, farblose Filtrat schied, in beiden Fällen übereinstimmend, nach Zusatz überschüssiger Salzsäure beim Erkalten eine aus langen, feinen Nadeln bestehende, weisse Krystallmasse aus. Dieselbe bestand aus saurem sulfaminphtal-saurem Kalium mit einem kleinen Rest der betreffenden Sulfamintoluylsäure, von welchem jenes in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht lösliche saure Salz durch Behandlung mit Aether leicht befreit werden konnte.

Ich habe die freie Sulfaminphtalsäure nicht dargestellt, sondern ihr einmal umkrystallisirtes saures Kaliumsalz direkt mit Kaliumhydroxyd geschnolzen.

Nach Beendigung der lebhaften Ammoniakentwicklung wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die vom Aether aufgenommene Oxyphthalsäure war in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich. Sehr leicht löste sie sich auch in Alkohol und Aether, war dagegen in Benzol und Petrolenmather fast unlöslich, so dass sie durch diese aus ihrer ätherischen Lösung gefällt wurde. Aus ihrer wässrigen Lösung wurde die Säure beim Verdunsten in sternförmigen Gruppen lang zugespitzter Prismen erhalten.

Die direkt ganz farblos erhaltene Säure schmolz ohne weitere Reinigung zwischen 177 und 180°. Sie ging bei dieser Temperatur in ein bei ungefähr 165° schmelzendes Anhydrid über, welches sich in federförmig vereinigten Nadeln sublimiren liess.

Der wässrigen Lösung der Oxyphthalsäure wurde durch Eisenchlorid nicht eine rothe oder violette, sondern nur eine mässig intensive, röthlich gelbe, in der Hitze beständige Färbung ertheilt.

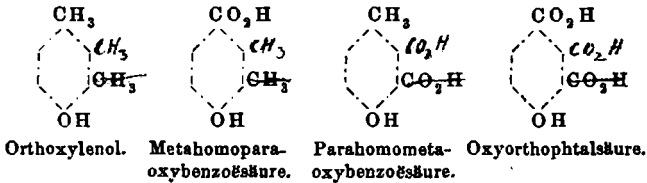
Die Lösung des gut krystallisirenden Ammoniaksalzes gab mit salpetersaurem Silber ein schwer lösliches, kleine Nadeln bildendes Silbersalz, mit neutralem essigsäuren Blei — ebenso wie die kalt gesättigte Lösung der freien Säure — einen weissen, amorphen Niederschlag.

Quecksilberchlorid fällt diese Lösung der freien Säure nicht, während salpetersaures Quecksilberoxyd einen voluminösen, fast ganz unlöslichen Niederschlag gab.

Beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° gab die Säure sehr schön die Oxyfluoresceinreaktion.

Sie ist nach alledem zweifellos identisch mit der einzigen bisher bekannten, von Baeyer dargestellten Oxyorthophtalsäure, für welche bereits Schall (XII, 834) die Stellung 1, 2, 4 nachwies, die jetzt durch die Ableitung von der Orthoxylolschwefelsäure eine weitere Bestätigung erfährt.

Die hier indirekt aus dieser Orthoxylolschwefelsäure erhaltenen, als Oxydationsprodukte des Orthoxylenols zu betrachtenden Oxysäuren stehen zu diesem in der aus folgender Zusammenstellung ersichtlichen Weise in Zusammenhang:



10. Oscar Jacobsen: Oxymesitylsäure aus Xylol.

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

(Eingegangen am 29. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die durch Oxydation des Mesitols in der Kalischmelze entstehende Oxymesitylsäure habe ich daran als die Ortho oxymesitylsäure erkannt, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und das flüssige (1, 3, 4) Metaxylenol gespalten wird. (XI, 2052.)

Dasselbe Xylenol entsteht auch aus der Oxymesitylsäure durch Einwirkung des geschmolzenen Kaliumhydroxyds in sehr hoher Temperatur. Erhitzt man die Säure mit etwa dem vier- bis fünffachen Gewicht Kaliumhydroxyd schnell auf eine so hohe Temperatur, dass sich die Schmelze in zwei Schichten theilt, so besteht die obere dieser Schichten aus der Kaliumverbindung des flüssigen Metaxylenols.

Es findet also in sehr hoher Temperatur wirklich der Vorgang statt, des dessen Annahme Fittig und Hoogewerff die Entstehung des für ein festes Xylenol gehaltenen Mesitols zu erklären versuchten.

Ich habe, — in der schwachen Hoffnung, endlich einmal einer „Atomverschiebung“ bei der Kalischmelzung zu begegnen, das auf die angegebene Weise bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur