

40. Oscar Jacobsen und H. Meyer: Ueber die vom Pseudocumol sich ableitenden Sulfamin- und Oxysäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Wenn man in derselben Weise, wie früher das Mesitylensulfamid oxydirt wurde¹⁾, das Pseudocumolsulfamid, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3}$ ($SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2}$) mit Chromsäuremischung oder in verdünnter, alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhitzt, so entsteht als erstes wesentliches Oxydationsprodukt die

Sulfaminxylylsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot (SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2})$.

Diese Säure ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie sehr schön in oft mehrere Centimeter langen, feinen Nadeln. Schmp. 268° (corrig.).

Ihr Kaliumsalz krystallisirt sehr gut mit 1 Molekül Krystallwasser in derben, glasglänzenden, rhombischen Tafeln, so dass es sich trotz seiner Leichtlöslichkeit zur Reindarstellung der Säure eignet. Das Ammoniaksalz bildet kleine, zarte Nadeln. Das Baryumsalz scheidet sich nur schwierig aus seiner syrupdicken Lösung in undeutlich krystallisirten Massen mit anscheinend 2¹/₂ Molekülen Krystallwasser aus. Das Calciumsalz wurde nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung trocknet zu einer zähen, halbflüssigen Masse ein.

Durch Erhitzen der Sulfaminsäure mit concentrirter Salzsäure auf 210° wurde reine Xylylsäure erhalten (Schmp. 126.5°) neben etwas Metaxylo, welches durch weitere Spaltung derselben entstanden war.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht aus der Sulfaminxylylsäure keine Oxysäure, sondern ebenfalls nur Xylylsäure, ebenso wie sich aus der Orthosulfaminmesitylsäure in der Kalischmelze nur Mesitylsäure bildet.

Sulfaminxylylidinsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2H} \cdot (SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2})$.

Die Sulfaminxylylsäure wurde als Kaliumsalz in heisser wässriger Lösung mittelst der doppelten Menge Kaliumpermanganat weiter oxydirt. Aus dem eingedampften Filtrate schied sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure nur ein kleiner nicht angegriffener Rest der Sulfaminxylylsäure ab. Um die entstandene Sulfaminxylylidinsäure zu isoliren, muss man die von jenem Rest getrennte Flüssigkeit zur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 167.

Trockne verdampfen, den Rückstand mit sehr überschüssiger, concentrirter Salzsäure anreiben und mit Aether ausschütteln. Zur Reinigung wurde die Säure schliesslich in ihr Baryumsalz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden.

Das Resultat einer Titrirung der getrockneten Säure mit Normalnatron stimmte fast genau auf die Formel der Sulfaminxylidinsäure, so dass eine nach verschiedenen Analogien zu erwartende Anhydrosäure nicht vorzuliegen scheint.

Die Sulfaminxylidinsäure wird selbst von kaltem Wasser ziemlich reichlich gelöst. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in etwas grösseren Prismen aus. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich und nicht daraus krystallisirbar. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 295—300°.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2)_2Ba \cdot (SO_2 \cdot NH_2)$, scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als wasserfreies, krystallinisches Pulver aus, welches sich in Wasser sehr schwer wieder löst. Beim freiwilligen Verdunsten wird das Salz mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen erhalten.

Die Fällungsreaktionen der Sulfaminxylidinsäure gleichen denen der Sulfaminovitinsäure.

Durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 250° wurde reine Xylidinsäure erhalten.

In der Kalischmelze entsteht die entsprechende Oxyxylidinsäure.

Die Oxyxylidinsäure, $C_6H_2 \cdot CO_2^1H \cdot CH_3^2 \cdot CO_2^4H \cdot OH^5$, ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich. Aus heissen, verdünnten Salzlösungen gefällt, bildet sie ein aus sehr kleinen Nadeln bestehendes krystallinisches Pulver. Alkohol und Aether lösen die Säure sehr leicht. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt sie in mikroskopischen, derben Prismen. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen im Capillarrohr unter starker Zersetzung bei etwa 285—290° und scheint allmählich schon unterhalb dieser Temperatur vollständig in Kohlensäure und Parakresol zu zerfallen. Ihr Baryumsalz lieferte bei der Destillation mit Kalk ein Kresol, welches auf Zusatz einer Spur krystallisirten Parakresols fast vollständig erstarrte.

Das normale Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar. Aus der mässig concentrirten Lösung desselben scheidet Essigsäure ein saures Kaliumsalz als körnig krystallinischen Niederschlag ab.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung der freien Oxyxylidinsäure oder ihrer Salze sehr intensiv dunkelroth. Das Zinksalz ist, wie die Zinksalze der Oxyvitinsäuren, in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer löslich. Auch in ihren Fällungsreaktionen mit den Salzen

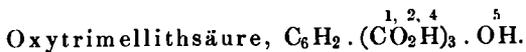
anderer Metalle ist die Oxyxylidinsäure den Oxyvitinsäuren sehr ähnlich.

Zur weiteren Oxydation der Sulfaminxylidinsäure wurde diese als Kaliumsalz in mässig verdünnter Lösung mit der $2\frac{1}{4}$ fachen Menge Kaliumpermanganat mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die durch Alkoholzusatz vollends entfärbte und vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher auch nach dem Einengen durch Säuren kein Niederschlag mehr entstand, wurde mit Essigsäure schwach übersättigt und mit neutralem, essigsaurem Blei ausgefällt. Es entstand ein anfangs flockiger, unter der warmen Flüssigkeit bald dichter und undeutlich krystallinisch werdender Niederschlag. Eine zweite, geringere Fällung wurde aus dem Filtrat durch basisch essigsaures Blei erhalten. Die Bleiniederschläge wurden sehr sorgfältig gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es zeigte sich, dass beide Bleiniederschläge dieselben Säuren enthielten, nämlich Sulfamintrimellithsäure und Sulfotrimellithsäure. Von diesen Säuren wird auf dem angegebenen Wege nur die estere im freien Zustande, die Sulfotrimellithsäure hingegen als dreifach saures Kaliumsalz erhalten.

Dieses Salz $C_9H_5SO_3K$ (vermuthlich $C_6H_2(CO_2)_3 \cdot SO_3K$) scheidet sich aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Eindampfen in derben, kurzen, durchsichtigen Prismen aus, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten. Sie lassen sich von einer kleinen Menge eines schwerer löslichen, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden sauren Kaliumsalzes (anscheinend desjenigen der Sulfoxylidinsäure) durch Zerreiben, Lösen in wenig kaltem Wasser und wiederholte Krystallisation leicht vollständig trennen. In kaltem Wasser ist das Salz nur mässig leicht löslich. Seine Bildung aus den auch durch sehr anhaltendes Waschen nicht kalifrei zu erhaltenden Bleiniederschlägen macht es wahrscheinlich, dass diese Niederschläge die Sulfotrimellithsäure als Bleikaliumdoppelsalz enthalten.

Die Mutterlauge von dem sauren, sulfotrimellithsauren Kalium enthält die freie Sulfamintrimellithsäure. Ihre von den letzten Kaliumsalzkrystallen befreite Lösung giebt beim Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nur schwierig und erst nach längerer Zeit sich in eine feste, warzige, undeutlich krystallinische Masse verwandelt.

Bei gelindem Schmelzen der Sulfaminsäure oder des sulfotrimellithsauren Kaliums mit Kaliumhydroxyd entsteht die



Sie ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und namentlich in heissem noch leichter als die Oxytrimesinsäure. Durch viel Aether lässt sie sich aus ihrer wässrigen Lösung ausschütteln. In

Alkohol löst sie sich äusserst leicht. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheidet sie sich in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen ab. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt sie in kleineren, meistens sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen. Die Krystalle enthalten, wie die der Oxytrimesinsäure, 2 Moleküle Krystallwasser.

Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung intensiv dunkel braunroth. Das normale Baryumsalz, $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$, wurde durch Kochen der freien Säure mit kohlenensaurem Baryum und viel Wasser erhalten. Nach mässigem Eindampfen des stets schwach sauer reagirenden Filtrats scheidet sich das Salz in sehr kleinen, derben, durchsichtigen Prismen ab, welche, einmal ausgeschieden, in Wasser äusserst schwer löslich sind.

Die Lösung des entsprechenden Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen voluminösen, fast amorphen, auch in heissem Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupfer einen grasgrünen, amorphen Niederschlag, der sich in viel warmem Wasser löst und damit gekocht ein gelbgrünes basisches Salz liefert, mit salpetersaurem Blei eine amorphe, flockige, ganz unlösliche Fällung. Zinksalze fallen nicht.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 230—240° wurde die Oxytrimellithsäure in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure gespalten. Bei der Destillation mit Kalk lieferte sie reines Phenol.

41. Oscar Jacobsen und H. Ledderboge: Ueber die Amidometaxyloisulfonsäure 1, 3, 4, 6.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In der Absicht, die in dem käuflichen Xylidin enthaltenen Basen in Form ihrer Sulfonsäuren von einander zu trennen, haben wir Xylidin aus zwei verschiedenen Bezugsquellen der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen. Wir erhielten dabei im Wesentlichen nur eine einzige Amidoxylolsulfonsäure, und diese erwies sich als vom 1, 3, 4 Metaxylydin abstammend. Eine zweite Amidoxylolsulfonsäure, die sich durch ihr weniger leicht lösliches und besser krystallisirendes Baryumsalz von der ersteren unterschied, konnte in dem einen Falle nachgewiesen, aber wegen ihrer zu geringen Menge nicht näher untersucht werden.