

289. W. D. Halliburton: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. Mai.)

In seiner Mittheilung über das Conchiolin und über das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden« (eingegangen am 31. März — diese Berichte XVIII, Heft 6, S. 993) schreibt Herr Dr. Krukenberg, »das Vorkommen des Chitins bei Mollusken war oftmals behauptet, doch nicht irgendwie bewiesen«.

In einem kurzen Artikel in den »Proceedings of the Royal Society« December 1884, und nachher in dem »Quarterly Journal of Microscopical Science« (On the Occurrence of Chitin as a Constituent of the Cartilages of Limulus and Sepia, January 1885), habe ich nicht nur das Vorkommen behauptet, sondern auch genügende Beweise dafür geliefert.

Ferner möchte ich sagen, dass ich ein Exemplar von meinem Artikel Herrn Dr. Krukenberg schon im Februar zugeschickt habe.

Physiological Laboratory University College, London.

290. H. Limpricht: Ueber die Oxydation der Amidobenzolsulfonsäuren mit Kaliumpermanganat.

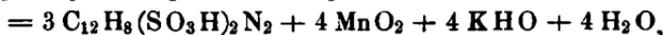
(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Oxydation der Amidobenzolsulfonsäuren sowie ihrer Bromsubstitutionsproducte entstehen bekanntlich Azosulfonsäuren, jedoch nach Rodatz¹⁾ höchstens 33 pCt. der Menge, welche der Rechnung nach sich bilden könnte, wenn die Oxydation nur auf den Wasserstoff der Amidogruppe sich erstreckte. Dass noch andere Verbindungen auftreten, ist schon direct nachgewiesen²⁾ und folgt auch aus der Quantität des Permanganats, die zur Oxydation aller vorhandener Amidosäure erforderlich ist und bei weitem die nach obiger Annahme berechnete Quantität übertrifft.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 218.

²⁾ Laar: Journ. für prakt. Chemie [2] 20, 264.

Erfolgte die Reaction nach der Gleichung



so würden 1038 g der Amidobenzolsulfonsäure 632 g Kaliumpermanganat verbrauchen und 1026 g der Azosäure liefern können. Die Reaction ist aber erst nach Anwendung der siebenfachen (bei den gebromten Säuren der neunfachen) Menge des Permanganats insofern beendigt, als dann keine Entfärbung des Permanganats bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinger Wärme mehr eintritt, und dann ist nicht $\frac{1}{3}$, wie Rodatz annahm, sondern etwa $\frac{1}{4}$ der Amidosäuren in Azoverbindungen verwandelt, während die übrigen $\frac{3}{4}$ in Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak übergeführt sind.

Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Zersetzung bei Anwendung wachsender Quantitäten des Permanganats zu gewinnen und um auch zu entscheiden, ob isomere Verbindungen ein verschiedenes Verhalten zeigen, hat auf meine Veranlassung Dr. G. Ziegeler die *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzolsulfonsäure und einige ihrer Bromsubstitutionsproducte in dieser Richtung untersucht.

Die Versuche wurden am umfassendsten mit der *p*-Säure (Sulfanilsäure) ausgeführt, in beschränkterem Grade mit der *m*-Säure und in noch geringerem mit der *o*-Säure, von welcher nur wenig zur Disposition stand.

Bestimmung der Schwefelsäure. Es wurden 10.38 g (= 6 Moleküle) Sulfanilsäure nach der Neutralisation mit Kalilauge zu 500 ccm aufgefüllt und mit 6.32 g (= 4 Moleküle) Kaliumpermanganat, ebenfalls zu 500 ccm gelöst, vermischt; sollte auch noch die Kohlensäure bestimmt werden, so wurden verschliessbare Gefässe genommen. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit wurden 100 ccm derselben mit Salzsäure angesäuert und in ihnen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt. — Ganz in derselben Weise wurden die Versuche mit concentrirteren Lösungen des Permanganats angestellt, die in 500 ccm 8, 12, 16, 20, 24, 28 Moleküle des Salzes enthielten. Erst bei 28 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Sulfanilsäure verschwand die violette Farbe nicht mehr.

Ein Theil der Versuche wurde bei Temperaturen von 50^o und 100^o ausgeführt, ohne dass die Menge der ausgeschiedenen Schwefelsäure dadurch verändert worden wäre, nur trat in höherer Temperatur Kohlensäureentwicklung auf. Auch wenn die Concentration der Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte, wurde dadurch die Quantität der Schwefelsäure nicht beeinflusst.

Die Resultate der Versuche, die bei Anwendung derselben Menge des Permanganats grosse Uebereinstimmung zeigten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Angewendet wurden jedesmal 6 Moleküle = 1.038 g Sulfanilsäure.

Spalte I giebt die Menge des Kaliumpermanganats in Molekülen und in Grammen an;

Spalte II die Menge des gefällten BaSO_4 ¹⁾;

Spalte III die auf 100 Theile Sulfanilsäure berechnete Menge Schwefel;

Spalte IV den Procentgehalt von der in der Sulfanilsäure enthaltenen Menge Schwefel (18.5 Theile Schwefel = 100 gesetzt).

Sulfanilsäure = 6 Moleküle = 1.038 g.

No. des Versuchs.	I.		II.	III.	IV.
	KMnO_4		BaSO_4	S aus 100 Theilen Sulfanilsäure	S Procente von dem in der Sulfanilsäure enthaltenen Schwefel
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.157	2.08	11.3
2.	8	1.264	0.314	4.16	22.5
3.	12	1.896	0.470	6.22	33.6
4.	16	2.528	0.631	8.32	44.9
5.	20	3.160	0.790	10.45	56.4
6.	24	3.792	0.951	12.50	67.5
7.	28	4.424	1.050	13.90	75.1

Es ist sehr bemerkenswerth, dass gleichen Differenzen in den Mengen des Permanganats auch immer gleiche Differenzen der auftretenden Schwefelsäuremengen entsprechen, denn wird die bei Anwendung von 4 Molekülen Permanganat abgeschiedene Quantität Schwefelsäure gleich der Einheit gesetzt, so sind von der 2 fachen, 3 fachen, 7 fachen Quantität des Permanganats auch die 2 fachen, 3 fachen, 7 fachen Quantitäten Schwefelsäure abgeschieden.

¹⁾ Diese Zahlen sind immer die Mittel aus 3 oder 4 Versuchen, z. B.:

No. 1. Gefunden

0.158 g BaSO_4

0.155 » »

0.154 » »

0.160 » »

0.627
4 = 0.157.

No. 7. Gefunden

1.052 g BaSO_4

1.053 » »

1.050 » »

1.045 » »

4.200
4 = 1.050.

Bestimmung der Kohlensäure und Oxalsäure. So leicht und genau die Bestimmung der Schwefelsäure sich ausführen liess, so wenig befriedigend war die Bestimmung dieser beiden Säuren. Kohlensäure ist in der über dem Niederschlage von Mangansuperoxyd stehenden Flüssigkeit als Kaliumbicarbonat enthalten und findet sich auch als Kaliumcarbonat (oder Bicarbonat) in nicht unbeträchtlicher Menge im Niederschlage, dem es durch längeres Auswaschen nicht vollständig entzogen werden kann. Die in der Lösung befindliche Kohlensäure hätte durch Titriren des Alkalis mit einer Säure und Berechnung des gefundenen Alkalis auf Bicarbonat bestimmt werden können, wenn es nicht — wie die Versuche lehrten — unmöglich gewesen wäre, wegen der intensiv gelben Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction zu erkennen. Die mit einer Säure aus der Lösung in Freiheit gesetzte und volumetrisch bestimmte Kohlensäure gab natürlich zu niedrige Zahlen, weil der Niederschlag noch immer viel derselben enthielt. Es musste daher die Kohlensäure in der Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bestimmt werden, was durch Zersetzung mit Salpetersäure und Aufsammeln des Gases in dem von Baur¹⁾ beschriebenen Apparat ausgeführt wurde. Da aber auch Oxalsäure vorhanden ist und diese durch das Mangansuperoxyd bei Gegenwart einer Säure zu Kohlensäure oxydirt wird, so entspricht das gemessene Volum dieses Gases der bei Oxydation der Amidosäure auftretenden Kohlensäure, vermehrt um die aus der Oxalsäure entstehenden Quantität.

Um die von der Oxalsäure herstammende Kohlensäure in Abzug bringen zu können, wurde die Oxalsäure aus der verdünnten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Die zahlreichen zur Bestimmung der Kohlensäure und Oxalsäure im Baur'schen Apparat ausgeführten Versuche sollen hier nicht im Detail beschrieben, sondern nur die Resultate — welche immer das Mittel aus mehreren Versuchen sind — tabellarisch zusammengestellt werden. Dabei ist noch zu bemerken, dass alle Zahlen zu niedrig ausfallen mussten, weil in den Flüssigkeiten je nach ihrer Concentration eine grössere oder geringere Menge Kohlensäure absorbiert blieb.

Zu jedem Versuch wurden 0.2077 g Sulfanilsäure genommen, in der Tabelle, die nach den zu der vorhergehenden gegebenen Erläuterungen leicht verständlich sein wird, sind aber alle Zahlen mit 5 multiplicirt, um den Vergleich mit den oben für die Schwefelsäure gegebenen zu erleichtern.

¹⁾ Journ. f. pr. Ch. [2], 29, 489.

Sulfanilsäure = 6 Mol. = 1.038 g.

No. des Versuchs	I. KMnO ₄		II. ccm Kohlens. auf 760 mm und 0° reducirt	III. C aus 100 Theilen Sulfanilsäure	IV. C Procente von dem in der Sulfanilsäure enthaltenen Kohlenstoff
	Mol.	g			
1.	4	0.632	91	4.3	10.3
2.	8	1.264	177	8.4	20.2
3.	12	1.896	267	12.6	30.3
4.	16	2.528	356	16.8	40.3
5.	20	3.160	445	21.0	50.4
6.	24	3.792	523	24.7	59.3
7.	28	4.424	602	28.5	68.5

Die Oxalsäure tritt bei Anwendung von 4 und 8 Molekülen Kaliumpermanganat in so geringer Menge auf, dass ihre quantitative Bestimmung unterlassen wurde, und ihre Menge wächst auch nicht mehr nach Zusatz von mehr als 16 Molekülen Permanganat.

Sulfanilsäure = 6 Mol. = 1.038 g.

No. des Versuchs	KMnO ₄		Oxalsäure g	ccm CO ₂ aus dieser Oxal- säure bei der Oxydation
	Mol.	g		
3.	12	1.896	0.1107	55
4.	16	2.528	—	—
5.	20	3.160	0.224	100
7.	28	4.424	—	—

Wird diese aus der Oxalsäure entstandene Kohlensäure abgezogen von den in der vorhergehenden Tabelle angegebenen Quantitäten, so bleibt als Rest die bei Oxydation der Amidosäure direct auftretende Kohlensäure.

No. des Versuchs	ccm CO ₂ Gesamtmenge	ccm CO ₂ aus Oxalsäure	ccm CO ₂ direct bei der Oxy- dation gebildet;
3.	267	55	212
4.	356	100	256
5.	445	100	345
7.	602	100	502

Bestimmung des Ammoniaks. Nur ein Versuch mit Anwendung von 28 Molekülen Permanganat, also den unter No. 7 angeführten Versuchen entsprechend, wurde gemacht. Das aus 0.519 g Sulfanilsäure nach Zusatz von 2.212 g Permanganat gebildete Ammoniak wurde durch Destillation des Niederschlages mit der Flüssigkeit nach Zusatz von Kalilauge ausgetrieben und in ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt geleitet. Durch Titriren mit Natronlauge wurden 0,0374 g $\text{NH}_3 = 5.98$ pCt. N der Sulfanilsäure, oder 73.8 pCt. N des in der Sulfanilsäure enthaltenen Stickstoffes gefunden.

Es stellt sich also heraus, dass in dem Versuche No. 7 bei Anwendung von 28 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Sulfanilsäure sehr annähernd $\frac{3}{4}$ ihres ganzen Gehaltes an C, S und N, — nämlich vom C = 68.2 pCt., vom S = 75.1 pCt., vom N = 73.8 pCt., — als Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Ammoniak abgespalten werden.

Mit der *m*-Amidobenzolsulfonsäure wurde eine Reihe von Versuchen genau in derselben Weise ausgeführt und dabei Zahlen erhalten, die von den bei der Sulfanilsäure gefundenen nur innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen abweichen.

Mit der *o*-Amidobenzolsulfonsäure konnten nur 4 Versuche an gestellt werden, die auch bei dieser dieselben Zahlen wie bei der *p*- und *m*-Säure lieferten. Eine Mittheilung der gewonnenen Resultate kann deshalb unterbleiben.

Das gleiche quantitative Verhalten der 3 Isomeren, der *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzolsulfonsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch diese Versuche bewiesen.

Eine quantitative Bestimmung der bei dieser Reaction auftretenden Azosäuren war nicht ausführbar; aber es blieb noch übrig zu untersuchen, ob neben der schon bekannten Azobenzoldisulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \parallel \\ \parallel \end{smallmatrix}$, noch andere Azosäuren gebildet würden, und diese $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \parallel \\ \parallel \end{smallmatrix}$

Untersuchung wurde unter Anwendung beträchtlicher Mengen der Amidosäuren ausgeführt. Zur Oxydation wurden jedesmal 28 Moleküle Permanganat auf 6 Moleküle der Säure genommen, die von dem Mangansuperoxyd getrennten Flüssigkeiten dann eingedampft und die zuerst herauskrystallisirenden Salze — schwefelsaures und azobenzoldisulfonsaures Kalium — entfernt. Die letzten, nicht mehr gut krystallisirenden, aber noch stark gelb gefärbten Mutterlaugen wurden mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Weingeist ausgezogen, der nach dem Abdestilliren gelbe Flocken eines Kaliumsalzes hinterliess, welches

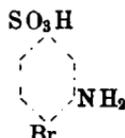
	Berechnet	Gefunden
S	10.1	10.1 pCt.
N	9.0	9.2 »
K	12.3	12.3 »

Bei der *o*-Amidobenzolsulfonsäure konnte das Auftreten der *o*-Azoxybenzolmonosulfonsäure nur sehr wahrscheinlich gemacht werden, aber zur Reindarstellung des Kaliumsalzes reichte das Material nicht aus. — Die letzte Mutterlauge, welche beim Eindampfen der vom Mangansuperoxyd abgegossenen Flüssigkeit übrig blieb, wurde durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Abdampfen der Lösungen vom Kaliumsulfat befreit und das zurückbleibende, rothbraune, hygroskopische Pulver analysirt.

Ber. für	$C_6H_4 \cdot \overset{1}{S}O_3 K \cdot \overset{2}{N}$) O	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot N$		
S	10.1		10.5 pCt.
N	9.0		8.7 »
K	12.3		12.8 »

Die Versuche mit den gebromten Amidobenzolsulfonsäuren wurden ebenso ausgeführt wie mit den nicht gebromten Säuren, und nur hinsichtlich der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ist noch hinzuzufügen, dass sie aus der stark verdünnten Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt wurde.

1. Amidomonobromsulfonsäure¹⁾,



Bestimmung der Schwefelsäure.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.512 g der Säure.

No. des Versuchs	I. KMnO ₄		II.	III.	IV.
	Moleküle	g	BaSO ₄ g	S aus 100 Theilen der Säure	S Procente von dem in der Säure ent- haltenen Schwefel
1.	4	0.632	0.120	1.09	8.6
2.	8	1.264	0.238	2.15	17.0
3.	12	1.896	0.350	3.18	25.2
4.	16	2.528	0.473	4.32	34.3
5.	20	3.160	0.590	5.37	42.6
6.	24	3.792	0.707	6.45	51.2
7.	28	4.424	0.825	7.54	60.0
8.	32	5.056	0.940	8.58	68.0
9.	36	5.688	1.050	9.50	75.4

¹⁾ Spiegelberg, Ann. Chem. Pharm. 197, 257.

Bestimmung des Broms.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.512 g der Säure.

No. des Versuchs	I. K Mn O ₄		II. Ag Br	III. Br aus 100 Theilen der Säure	IV. Br Procente von dem in der Säure ent- haltenen Brom
	Moleküle	g	g		
1.	4	0.632	0.105	2.9	9.1
2.	8	1.264	0.206	5.7	17.9
3.	12	1.896	0.310	8.7	27.4
4.	16	2.528	0.415	11.6	36.2
5.	20	3.160	0.517	14.5	45.7
6.	24	3.792	0.615	17.3	54.2
7.	28	4.424	0.715	20.1	63.4
8.	32	5.056	0.810	22.4	70.6
9.	36	5.688	0.860	24.2	76.3

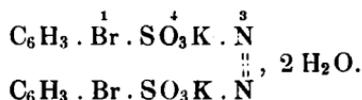
Bestimmung der Kohlensäure.

Es wurde nur ein Versuch mit 36 Molekülen Permanganat im Baur'schen Apparat ausgeführt, welcher auch die durch Oxydation der Oxalsäure entstandene Kohlensäure lieferte. Es wurden gefunden 17.8 pCt. Kohlenstoff, oder, da in der Amidosäure 29.3 pCt. Kohlenstoff vorkommen, 60.7 pCt. des ganzen Kohlenstoffgehaltes.

Diese gebromte Amidosäure weicht von den nicht gebromten darin ab, dass zur Oxydation von 6 Molekülen nicht 28 Moleküle, sondern 36 Moleküle Permanganat erforderlich sind. Uebereinstimmung zeigen aber beide Säuren darin, dass 75 pCt. des Schwefels als Schwefelsäure austreten. Auch vom Brom wurden annähernd $\frac{3}{4}$ (76.3 pCt.) als Bromwasserstoff abgespalten, vom Kohlenstoff jedoch weniger, nur 60.7 pCt., während die Amidosäure 68 pCt. Kohlenstoff lieferte.

Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden die Kaliumsalze der Dibromazobenzoldisulfonsäure und der Monobromazoxybenzolmonosulfonsäure gewonnen.

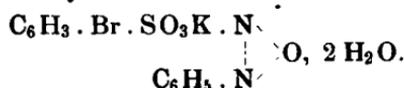
Dibromazobenzoldisulfonsaures Kalium,



Rubinrothe, glänzende Tafeln, die sich erst in 10—12 Theilen Wasser, nicht in Weingeist lösen, auf dem Platinblech erhitzt sich stark aufblähen und schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	6.0	6.0 pCt.
Br	27.7	27.7 »
S	11.1	10.9 »
K	13.5	13.1 »

Monobromazoxybenzolmonosulfonsaures Kalium,

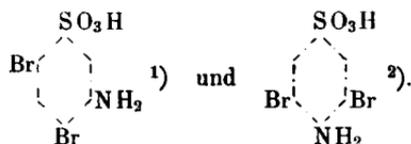


Kleine rothe, regelmässige, sechsseitige Tafeln, löslich in 2—3 Theilen Wasser, aus der concentrirten Lösung durch wenig Alkohol krystallinisch fällbar, in mehr Alkohol löslich.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8.3	8.5 pCt.
Br	20.3	21.0 »
S	8.1	8.0 »
K	9.9	9.8 »

Die aus dem Kaliumsalz abgetrennte freie Säure ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten der Lösungen als rothbraunes Pulver zurück.

2. Amidodibrombenzolsulfonsäure,



Die bei Oxydation dieser Säuren mit Kaliumpermanganat auftretenden Tetrabromazobenzoldisulfonsäuren sind schon von Rodatz³⁾ untersucht, im Plane dieser Arbeit lag aber die Bestimmung der Mengen der übrigen dabei auftretenden Zersetzungsproducte. Beide Säuren verhielten sich quantitativ ganz gleich, die folgenden Tabellen gelten daher für beide.

1) Spiegelberg, Ann. Chem. Pharm. 197, 266.

2) Lenz, Ann. Chem. Pharm. 181, 23.

3) Ann. Chem. Pharm. 215, 217 und 222.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.986 g der Säuren.

No. des Versuchs	I. KMnO ₄		II. BaSO ₄	III. S aus 100 Theilen der Säure	IV. S Procente von dem in der Säure enthalte- nen Schwefel
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.120	0.83	8.6
4.	16	2.528	0.470	3.25	33.6
5.	20	3.160	0.590	4.08	42.2
8.	32	5.056	0.942	6.78	70.1
9.	36	5.688	1.130	7.20	74.5

Bestimmung der Kohlensäure.

Vom Kohlenstoff traten in Form von Kohlensäure und Oxalsäure (bei Anwendung von 36 Molekülen Permanganat auf 6 Moleküle Säure wie in Versuch 9) 14 pCt. oder 64 pCt. des Gesamtkohlenstoffs aus. Der Versuch wurde im Baur'schen Apparat ausgeführt.

Bestimmung des Ammoniaks.

Es wurden wieder 6 Moleküle der Säure mit 36 Molekülen Permanganat zersetzt und das Ammoniak nach Zusatz von Kalilauge abdestillirt. Die Menge des Stickstoffs entsprach 2.7 pCt. der Säure oder 64 pCt. des in der Säure enthaltenen Stickstoffs.

Bestimmung des Broms.

Angewendet wurden 6 Moleküle = 1.986 g der Säure.

No. des Versuchs	I. KMnO ₄		II. Ag Br	III. Br aus 100 Theilen der Säure	IV. Br Procente von dem in der Säure enthalte- nen Brom
	Mol.	g	g		
1.	4	0.632	0.200	4.26	8.8
4.	16	2.528	0.805	17.20	35.6
5.	20	3.160	1.005	21.50	44.5
8.	32	5.056	1.600	34.00	70.4
9.	36	5.688	1.690	36.20	74.9

