

delt, um die voraussichtlich vorhandenen Alkohole in Bromüre überzuführen, deren Trennung durch Destillation mehr Aussicht auf Erfolg versprach. Dabei zeigte sich, dass die höheren Fractionen eine auffallend schlechte Ausbeute an Bromür lieferten, so dass man annehmen musste, sie beständen nicht sowohl aus Alkoholen als aus Körpern ganz anderer Art. Die qualitative Prüfung wies in denselben sowie namentlich in den über 200° (der Siedepunkt erhob sich bis über 320°) siedenden Fractionen Stickstoff nach.

Dieselben werden mit wässriger Salzsäure durchgeschüttelt, wo bei ein ziemlich beträchtlicher Theil ungelöst zurückblieb, der sich nun als stickstofffrei erwies. Der stickstoffhaltige Körper ebenso wie vorhandene Alkohole waren in Lösung gegangen. Durch Destillation der Lösung und wiederholte Destillation des Destillates wurde mit Zuhilfenahme von Potasche eine verhältnismässig kleine Menge eines stickstofffreien Körpers von offenbar alkoholischer Natur ausgeschieden, während im Destillationsrückstand das Chlorhydrat einer stickstoffhaltigen Base zurückblieb. Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base erwies sich als eine zwischen 180° und 230° destillirende Flüssigkeit, die offenbar ein Gemenge von mindestens zwei basischen Körpern darstellt. Dieselben scheinen den Formeln $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ zu entsprechen, mit welchen auch die vorgenommenen Dampfdichtebestimmungen im Einklang stehen. Auch gelang es, ein krystallisiertes Sulfat zu erhalten, dessen Zusammensetzung mit $C_8H_{12}N_2(H_2SO_4)_2$ übereinstimmte.

Ich erlaube mir diese unvollkommenen Resultate vorläufig mitzutheilen, weil ich gezwungen bin, gegenwärtig meine Untersuchung zu unterbrechen, mir aber das Recht wahren will, dieselbe so bald als thunlich wieder aufzunehmen und fortzusetzen.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.

380. L. B. Hall u. Ira Remsen: Ueber Oxydationsprodukte aus Cymolsulfamid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 17. Juli.)

Während nach früheren Versuchen die Sulfaminmetatoluylsäure das Hauptprodukt der Oxydation der Xylolsulfamide mittelst Chromsäure bildet, findet man immer etwas von der isomeren Sulfaminparatoluylsäure als Nebenprodukt. Diese Säure ist schon theilweise von Remsen und Iles¹⁾ untersucht worden. Dass sie ein Derivat der Paratoluylsäure ist, wurde dadurch bewiesen, dass letztere Säure durch

¹⁾ Diese Berichte XI, 229.

Erhitzen mit Salzsäure daraus entsteht. Wir haben nun das Studium der Säure wieder aufgenommen und theilen die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

Cymolsulfamid, welches sich leicht vollkommen rein und in beliebiger Menge darstellen lässt, wurde anstatt Xylolsulfamid zur Oxydation angewandt. Wie zu erwarten, erhielten wir dasselbe Produkt wie aus dem Paraxylolsulfamid. Die Säure krystallisierte aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 267° (uncorr.) schmolzen. Wir haben sorgfältig nach anderen Produkten gesucht, haben aber keine finden können. Die Sulfamingruppe schützt also die Methylgruppe, welche in der Orthostellung steht, während die Propylgruppe in der Metastellung in Carboxyl verwandelt wird.

Durch Schmelzen mit Kalhydrat wird die Sulfaminparatoluylsäure zuerst in die α -Oxyparatoluylsäure von v. Gerichten und Rössler¹⁾ und dann in die Oxyterephthsäure von Burkhardt²⁾ verwandelt. Letztere wurde durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, die violette Reaction mit Eisenchlorid, die Sublimation ohne vorherige Schmelzung u. s. w. erkannt. Erstere schied sich aus dem Filtrat von der Oxyterephthsäure in Nadeln aus. Durch Ueberführung in das Bleisalz wurde die Säure gereinigt und schmolz dann bei 205° (uncorr.), v. Gerichten und Rössler gaben 203 — 204° (uncorr.) an. Sie krystallisierte in Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Sie ist mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Das Bleisalz krystallisiert in langen Nadeln mit schönem Glanz. Wir fanden 1½ Moleküle Krystallwasser anstatt 2 Moleküle, wie von früheren Beobachtern angegeben wird.

Berechnet für		
$\left(C_6H_3 \left\{ CH_3 \right. \right) OH \left. COO \right)_2 Pb + 1\frac{1}{2} H_2O$		Gefunden
Pb	38.62 pCt.	38.38 pCt.
H ₂ O	5.04 -	5.00 u. 5.11 pCt.

Da Remsen und Iles früher gezeigt haben, dass Sulfaminmetatoluylsäure durch übermangansaures Kalium in Sulfoisophtalsäure übergeführt wird, so stand zu erwarten, dass bei gleicher Behandlung der Sulfaminparatoluylsäure Sulfoterephthsäure entstehen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Die Oxydation wurde wie früher ausgeführt. 1 g Säure, 5 g übermangansaures Kalium und 100 ccm Wasser wurden 7 — 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde dann durch einige Tropfen Alkohol vollständig entfärbt, und nachher filtrirt und eingedampft. Durch Zusatz von Salzsäure wurde eine weisse Substanz gefällt. Diese wurde aus Wasser

¹⁾ Diese Berichte XI, 1586.

²⁾ Ebend. X, 144.

krystallisiert und leicht in reinem Zustande erhalten. Aus einer concentrirten Lösung krystallisiert sie in langen, durchsichtigen Nadeln; aus einer verdünnten Lösung in gut ausgebildeten Tafeln, welche krystrallographisch untersucht werden. Die Krystalle enthalten Kalium, aber keinen Stickstoff. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Die Analysen und Neutralisationsversuche zeigten mit Gewissheit, dass das Salz sulfoterephthalsaures Kalium ist.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot SO_3K + H_2O$		
K	12.94 pCt.	12.89 u. 12.95 pCt.
H_2O	5.96 -	6.03 u. 6.00 - .

Die Neutralisationsversuche ergaben, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

0.4739 g verbrauchten zur Neutralisation 31.2 ccm einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt. Die berechnete Menge ist 30.8 ccm.

0.6101 g verbrauchten 39.4 ccm der Ammoniaklösung. Die berechnete Menge ist 39.6 ccm.

Die Ausbeute ist beinabe quantitativ. Wir konnten kein zweites Produkt finden. Man sieht also, dass die Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure mit übermangansaurem Kalium der Oxydation der Sulfamintemetoluylsäure vollkommen analog ist.

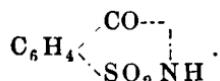
Auf Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung des eben besprochenen Kaliumsalzes fiel das entsprechende Bariumsalz als krystallinisches Pulver heraus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Wird zur Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure statt der freien Säure das Kaliumsalz angewandt, oder, was dasselbe ist, werden einige Tropfen kohlensaures Kalium oder Kalilauge zu dem Oxydationsgemisch gegeben, so findet die Oxydation in ganz anderer Weise statt. Nur wenig Ammoniak wird abgegeben und das erhaltene Hauptprodukt enthält nun Stickstoff sowohl wie Kalium. Es ist weniger löslich in Wasser als das sulfoterephthalsaure Kalium und krystallisiert in anderen Formen. Gewöhnlich erscheint es in kurzen, dicken Prismen, zuweilen aber in Krystallen, welche denen des sulfoterephthalsauren Kaliums täuschend ähnlich sind. Wird aber die Lösung einige Tage stehen gelassen, so gehen letztere Krystalle in die für das neue Salz charakteristischen Formen über.

Neben diesem Hauptprodukt wird nur eine kleine Menge von dem sulfoterephthalsaurem Kalium erhalten. Beide Salze müssen einige Male aus Wasser umkrystallisiert werden. So lassen sie sich aber vollständig rein erhalten.

Es wurde natürlich vermutet, dass das stickstoffhaltige Salz einfach ein Derivat der Sulfaminterephthsäure sei. Die Untersuchung

zeigte aber bald, dass wir es hier wahrscheinlich mit einem Fall zu thun haben, welcher dem analog ist, der neulich von Remsen und Fahlberg¹⁾ beschrieben worden. Durch Oxydation des Orthotoluolsulfamids mit übermangansaurem Kalium bildet sich nicht Orthosulfo-benzoësäure, sondern eine eigenthümliche Anhydroverbindung von der Formel



In der Sulfaminparatoluylsäure haben wir nun dieselben Bedingungen wie in dem Orthotoluolsulfamid: d. h. die Sulfamingruppe steht in der Orthostellung gegen die Methylgruppe; die Oxydation findet wie es scheint in derselben Weise statt.

Beim Erhitzen auf 240° verliert das neue Kaliumsalz 1 Molekül Wasser und wird dabei matt und undurchsichtig. Es ist nicht möglich absolut zu beweisen, ob das abgegebene Wasser als Krystallwasser in der ursprünglichen Verbindung vorhanden ist oder nicht. Wir glauben aber annehmen zu dürfen, dass es wirklich Krystallwasser darstellt. Machen wir diese Annahme, so ist die Formel des Kaliumsalzes



Es ist ein Salz der Anhydrosulfaminterephthsäure, wie folgende Zahlen zeigen:

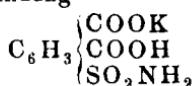
	Berechnet für COOH $\text{C}_6\text{H}_3 \left(\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \text{CO---} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right) + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	Berechnet für COOK $\text{C}_6\text{H}_3 \left(\begin{array}{c} \text{CO---} \\ \text{SO}_2\text{NH} \end{array} \right) + \text{H}_2\text{O}$
K	12.98 pCt.	13.74	13.49 pCt.
N	4.64 -	5.04	4.94 -
S	10.62 -	10.95	11.21 -
H ₂ O	5.98 -	6.58	6.59 -
			6.36 - .

Die Neutralisationsversuche sprechen auch sehr deutlich für die Anhydroformel. Die Versuche wurden mit einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt ausgeführt. Die Resultate folgen.

	Berechnet für COOH $\text{C}_6\text{H}_3 \left(\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \text{CO---} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right) + \text{H}_2\text{O}$	Verbraucht	Berechnet für COOK $\text{C}_6\text{H}_3 \left(\begin{array}{c} \text{CO---} \\ \text{SO}_2\text{NII} \end{array} \right) + \text{H}_2\text{O}$
	17.9 ccm	19.0 ccm	19 ccm
	18.3 -	19.8 -	19.3 -
	13.1 -	14.4 -	14.4 - .

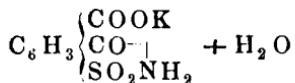
¹⁾ Diese Berichte XII, 469.

Man könnte aber annehmen, dass das Wasser, welches bei 240° abgeht, direct aus der Verbindung



austritt und nun auf diese Weise die Anhydroverbindung gebildet wird. Es wird gezeigt werden (siehe folgende Mitteilung) dass ein analoges Kaliumsalz aus Sulfaminmetatoluylsäure zwei Moleküle Wasser durch Erhitzen abgibt.

Man wird in diesem Fall gewiss die zwei Moleküle als Krystallwasser betrachten müssen, und, nach der Analogie zu schliessen, ist also das eben beschriebene Kaliumsalz



und nicht



Diese Untersuchung wird fortgesetzt und die Einzelheiten später veröffentlicht werden.

Baltimore, Ver. St. Amerika, 2. Juli.

361. Ira Remsen u. R. D. Coale: Ueber die Anhydrosulfamin-isophitalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 17. Juli.)

Die Resultate, welche bei der Oxydation der Sulfaminparatoluylsäure mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung erhalten wurden¹⁾, veranlassten uns, die Sulfaminmetatoluylsäure auf ihr Verhalten unter denselben Bedingungen zu prüfen. Der eine von uns hat vor Kurzem mit Sicherheit gezeigt, dass, wenn diese Säure mit übermangansaurem Kaliuni allein oxydiert wird, nur Sulfoisophitalsäure entsteht. Jacobsen hat aber ganz andere Resultate erhalten, und behauptet, dass nur Sulfaminisophitalsäure bei der Oxydation entsteht. Da seit der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand von unserer Seite Jacobsen nichts Weiteres darüber veröffentlicht, so ist es wahrscheinlich, dass er die völlige Unrichtigkeit seiner früheren Angaben erkannt hat. Wir sind nun jetzt im Stande zu zeigen, dass die Sulfaminisophitalsäure, welche der Sulfaminmetatoluylsäure entspricht, nicht existenzfähig ist.

¹⁾ Siehe vorige Mittheilung.