

zeigt dagegen die Streifen nicht, sondern nur eine breite Verdunkelung des Grün. Die Nickelrhodanürlösung giebt keine Streifen, sondern nur eine allmähig nach Gelb hin abnehmende Auslöschung des Roth und andererseits eine Auslöschung des Violett. Mit dem Spectrum des Kobalhydrats und des Kobaltchlorürs hat das des Rhodanürs wenig Aehnlichkeit, am ehesten erinnert es noch an das Spectrum der alkoholischen Kobaltchlorürlösung. Man kann annehmen, dass die beiden Absorptionsstreifen desselben I. und II. (siehe diese Berichte XI, 916) nach Grün hin verschoben sind, der zweite geschwächt und der dritte ganz verschwunden ist.

### 589. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxydation der Parasulfamin-toluylsäure.

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

(Eingegangen am 15. December: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Parasulfamin-toluylsäure (Sulfaminmetatoluylsäure) wurde von Remsen durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und Fällen durch Salzsäure ein saures Kaliumsalz erhalten, welches er für saures sulfaminisophtalsäures Kalium erklärte (diese Berichte XI, 464).

Das Salz entwickelte beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak (XI, 580). Es wurde selbst durch die stärksten Säuren nur mit Schwierigkeit zersetzt.

Auf einem Umwege wurde daraus die freie Sulfaminisophtalsäure dargestellt. (Schmelzpunkt  $282-284^{\circ}$  uncorrect.)

Diese Angaben von Remsen habe ich durchaus bestätigen können (d. Ber. XI, 900). Den Schmelzpunkt der Säure, deren Reactionen ich näher angab, fand ich bei  $284^{\circ}$  (correct.  $289^{\circ}$ ).

Später glaubte Remsen, einen von ihm sowohl wie von mir angeblich begangenen Irrthum berichtigen zu müssen (d. Ber. XI, 1328). Das saure Kaliumsalz sollte nicht ein Salz der Sulfaminisophtalsäure, sondern der Sulfoisophtalsäure, sollte also nunmehr stickstofffrei sein.

Ich musste dann Remsen's ersten Befund gegen seinen zweiten vertheidigen (d. Ber. XI, 1532).

Dagegen hielt Remsen die Richtigkeit des letzteren aufrecht (d. Ber. XI, 2087). Das nochmals von ihm dargestellte Kaliumsalz stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen überein. Es gab aber mit Natrium geschmolzen nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction, und daraus schloss Remsen, dass es keinen Stickstoff enthalte. Dass es diesmal beim Schmelzen mit Alkalien kein Ammoniak entwickelte, wird nicht ausdrücklich gesagt.

Erst in einer späteren Publication Remsen's (d. Ber. XII, 1436) ist dann eingetroffen, was ich schon am Schluss einer früheren Mit-

theilung vorhersagte (d. Ber. XI, 1533). Remsen fand nun nämlich wieder, dass bei der Oxydation der Sulfamintoluylsäure durch Kaliumpermanganat stickstoffhaltiges sulfaminisophtalsaures Kalium entsteht — allerdings angeblich nur dann, wenn bei der Oxydation Kalilauge zugesetzt wird.

Unter dieser Voraussetzung befinden sich also soweit unsere Resultate nunmehr zum zweiten Male in völliger Uebereinstimmung.

Seine Mittheilung, welche diese Uebereinstimmung soweit wiederherstellt, leitet Remsen merkwürdigerweise ein mit der Vermuthung, dass nun mittlerweile ich meinerseits „die völlige Unrichtigkeit“ meiner früheren Angaben erkannt habe — was nicht der Fall ist.

Freilich hört jene Uebereinstimmung auf, wenn die durch Oxydation der Sulfamintoluylsäure erhaltene Lösung des sulfaminisophtalsauren Kaliums durch Säure gefällt wird.

Bei Vermeidung eines Ueberschusses von Säure erhält zwar auch Remsen wieder ein stickstoffhaltiges saures Kaliumsalz. Er betrachtet dieses aber nunmehr als das Kaliumsalz der (einbasischen) Anhydrosulfaminisophtalsäure. Die von Remsen angestellten Neutralisationsversuche (d. Ber. XII, 1437) zeigen, was nicht ausdrücklich hervorgehoben wird, dass nach seiner Ansicht das sauer reagirende Salz der Anhydrosäure durch Alkalizusatz in wirkliches sulfaminisophtalsaures Salz übergeführt, dass also auch letzteres Salz in der stets alkalischen ursprünglichen Flüssigkeit nach der Oxydation factisch vorhanden sein muss.

Wenn überschüssige Säure zur Fällung dieser Flüssigkeit benutzt wird, so scheidet sich nach Remsen nicht das saure Kaliumsalz aus, sondern freie Anhydrosulfaminisophtalsäure (Schmelzpunkt  $283.5^{\circ}$  uncorrig.)

Die wesentlichste Differenz unserer Resultate besteht darin, dass Remsen nach seinen neuesten Angaben (d. Ber. XII, 1436) aus der Sulfamintoluylsäure nur bei Zusatz von Kalilauge eine Lösung von sulfaminisophtalsaurem Kalium, ohne solchen Zusatz aber nur das stickstofffreie, sulfoisophtalsäure Kalium erhält.

Ich meinestheils bekomme nach wie vor das erstere Resultat — einerlei ob ich der während der Oxydation ohnehin alkalischen Flüssigkeit anfangs Kalilauge zusetze oder nicht.

Was nun die angebliche Sulfoisophtalsäure anlangt, so stützt Remsen seine Ansicht, dass sie stickstofffrei sei, auf die Wahrnehmung, dass die Säure nicht die Lassaigue'sche Stickstoffreaction giebt. Diese Beobachtung ist ganz richtig, aber hier, wie bei allen schwefelhaltigen Substanzen, keineswegs beweisend für die Abwesenheit des Stickstoffs. Die Sulfaminisophtalsäure giebt in der That jene Reaction ebensowenig wie die meisten anderen schwefelhaltigen

Körper von anerkanntem Stickstoffgehalt, wie z. B. die Amide der Sulfonsäuren, wie Rhodankalium, Sulfoharnstoff, Taurin, Cystin u. s. w. Anstatt der Cyanverbindung des angewandten Alkalimetalls entsteht sein Rhodanid. Dieses wird zwar durch starkes Erhitzen mit dem überschüssigen Metall zum Theil weiter zersetzt, so dass die Lösung der Schmelze Sulfid enthält, aber Cyanid wird in dieser Lösung nicht gefunden. Der unzersetzt bleibende Antheil des Rhodanids entgeht bei der Prüfung mit Eisensalz und gewöhnlich sehr überschüssiger Salzsäure ebenfalls der Wahrnehmung.

Selbst Substanzen, welche nur einen im Verhältniss zum Stickstoff sehr zurücktretenden Schwefelgehalt besitzen, können ausschliesslich Rhodanid anstatt des Cyanids geben, weil sich meistens nur ein kleiner Theil des Stickstoffs überhaupt an der Bildung der Cyangruppe betheiligt.

Die Bildung des Rhodanids lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man die filtrirte Lösung der Schmelze mit Kohlensäure sättigt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht und die alkoholische Flüssigkeit oder die wässrige Lösung ihres Verdampfungsrückstandes mit Eisenchlorid versetzt.

In manchen Fällen liefern schwefelhaltige Stickstoffverbindungen, für sich erhitzt, eine noch so stickstoffreiche und schon so schwefelarme Kohle, dass durch Zusammenschmelzen der letzteren mit Kalium u. s. w. die Lassaigue'sche Reaction hinreichend deutlich erhalten wird. Das ist z. B. der Fall bei der Sulfaminisophtalsäure. Bei anderen Substanzen, wie z. B. bei dem Taurin, tritt auch mit der Kohle die Reaction nicht ein.

In der Literatur der analytischen Chemie scheint sich nirgends ein Hinweis auf diese beschränkte Anwendbarkeit der Lassaigue'schen Stickstoffprobe zu finden, wodurch diese Darlegung der eigentlich recht selbstverständlichen Thatsache sich rechtfertigen mag.

Zur Nachweisung des Stickstoffs in schwefelhaltigen Substanzen empfehle ich für alle Fälle, wo diese mit Natronkalk kein Ammoniak entwickeln, oder wo man sich mit dieser Reaction nicht begnügen will, die folgende einfache und sehr genaue Methode, welche sich auf die bekannte Thatsache gründet, dass Rhodankalium in der Glühhitze durch Eisen zersetzt wird.

Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem vier- bis fünffachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach dem Lassaigue'schen Verfahren mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltrirt, mit einigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisen-

pulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder Grünfärbung erkennen lassen.

Das Ausbleiben der Lassaigne'schen Reaction ist also nach dem Gesagten kein Beweis dafür, dass die von Remsen ohne Kalizusatz erhaltene Säure Sulfoisophtalsäure sei, vielmehr stimmt seine Säure in jenem Verhalten durchaus mit der Sulfaminisophtalsäure überein, welche mir dasselbe Verfahren liefert. Da die Uebereinstimmung auch sonst eine vollständige ist (d. Ber. XI, 580), so kann über die Natur der Remsen'schen vermeintlichen Sulfophtalsäure wohl kein Zweifel bestehen.

Was ferner das vermeintliche sulfoisophtalsäure Barium betrifft, so wird durch den entmuthigenden Wortlaut der Angaben von Remsen über die Darstellung dieses Salzes (d. Ber. XI, 2090) auch der früheren Analyse desselben (d. Ber. XI, 1329) die Beweiskraft vollends genommen, die man ihr etwa trotz der „nicht gut stimmenden“ Resultate hätte beimessen können.

Ich kann nur wieder hervorheben, dass die Ergebnisse meiner mit dem fraglichen sauren Kaliumsalz angestellten Neutralisationsversuche nach wie vor genau diejenigen sind, die sich bei dem sauren sulfaminisophtalsäuren Kali vorher sehen lassen.

Die entsprechende wirkliche Sulfoisophtalsäure ist bisher nicht bekannt.

Einer meiner Schüler beschäftigt sich mit ihrer Darstellung aus Isophtalsäure und Schwefelsäure. Sie wird vermuthlich in ihren Eigenschaften von Remsen's vermeintlicher Sulfosäure sehr auffallend verschieden sein.

Bezüglich des jetzt auch von Remsen — aber nur bei Zusatz von Kalilauge — erhaltenen, stickstoffhaltigen sulfaminisophtalsäuren Kaliums (d. Ber. XII, 1437) besteht die Differenz unserer Resultate nur darin, dass ich durch Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit das saure sulfaminisophtalsäure Kalium fällte, während nach Remsen's neuester Angabe erstlich nicht ein saures Kaliumsalz, sondern eine freie Säure ausgeschieden wird, und zweitens diese freie Säure nicht die Sulfaminsäure selber, sondern Anhydrosulfaminisophtalsäure sein soll.

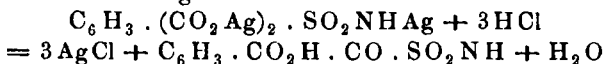
Die erste Differenz kann einfach auf die verschiedene Menge und Concentration der zur Fällung benutzten Salzsäure zurückzuführen sein. Auch Remsen erhielt ja, wie er wenige Zeilen weiter beschreibt, durch wenig Salzsäure hauptsächlich das saure Kaliumsalz. Um die Zersetzbarkeit dieses Salzes durch sehr überschüssige Salzsäure ausser Zweifel zu stellen, habe ich es mit der dreissigfachen Menge concentrirter Salzsäure angerieben und die Masse wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt, wodurch in der That eine fast völlige Trennung der freien Säure erreicht wurde.

Es bleibt also nur noch die Anhydrofrage zu erledigen.

Die Analysen meiner gut krystallisirten und bei 150° getrockneten Sulfaminisophtalsäure liessen durchaus keine Wasserabspaltung erkennen. Um aber auch dem keineswegs unmöglichen Einwand zu begegnen, dass die Anhydrosäure bei jener Temperatur ein Molekül Krystallwasser enthalte, habe ich jetzt für die Entscheidung der Frage noch den folgenden Weg eingeschlagen. Wenn die Lösung des neutralen sulfaminisophtal sauren Ammoniaks warm mit überschüssigem salpetersauren Silber versetzt wird, so entsteht ein krystallinischer, in der Hitze wenig, in der Kälte fast gar nicht löslicher Niederschlag, welcher der Formel  $C_6H_3 \cdot (CO_2 Ag)_2 \cdot SO_2 NHAg$  entspricht, in welchem also auch ein Wasserstoffatom der Amidogruppe, ganz wie es bei den Sulfamiden selber stattfindet, durch Silber ersetzt worden ist.

6.8050 g dieser bei 130° getrockneten und fein geriebenen Silberverbindung wurden in einem Apparat, der ein häufiges Bewegen des Pulvers gestattete, auf 125° erhitzt und bei dieser Temperatur anfangs ein durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid sorgfältigst getrockneter Luftstrom, dann, nach Anfügung eines Chlorcalciumrohrs, ein ebenso getrockneter Strom von Salzsäuregas und endlich bis zur vollständigen Verdrängung des letzteren wieder trockene Luft hinübergeleitet. Aus der pulvrigen Masse wurde dann durch Aether reine Sulfaminisophtalsäure ausgezogen. Die Analyse des Rückstandes ergab, dass 6.1628 g der Silberverbindung zersetzt worden waren.

Nach der Gleichung:



sollten jene 6.1628 g der Silberverbindung, falls die Bildung der Anhydrosäure stattfände, 0.1960 g Wasser liefern.

Statt dessen wurde nur eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparats von 0.0106 g gefunden, eine Zunahme, die trotz der sorgfältigen Trocknung der Gase bei dem vielstündigen Durchleiten derselben wohl erklärlich ist.

Die Sulfaminisophtalsäure spaltet sich also selbst bei 125° nicht in Anhydrosäure und Wasser, und ich muss auch in diesem letzten Punkte die Richtigkeit von Remsen's ersten Angaben (d. Ber. XI, 464) allen seinen späteren Publicationen gegenüber aufrecht erhalten.