

für sie schädlich?) an die Nadelhölzer geraten sind. Dagegen dürfte es von grösserem Interesse sein, dass ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde, Herrn Oberlehrer Fischer in Wernigerode in vielen stehengebliebenen Stumpfen gefällter Fichten auf den Höhen des Büchenberges, und zwar zwischen Baum und Borke, beim Abschälen der letzteren *Hyalina alliaria* Millet und *Patula ruderata* Studer gesammelt habe, beide aber sonst nirgends bei Wernigerode gefunden habe. Namentlich von *Patula ruderata* war die Ausbeute nicht gering und lebten alte und junge Exemplare beisammen. Die beiden Species dürften somit den auch an Nadelhölzern lebenden Schnecken mit Gewissheit hinzuzufügen sein.

Ueber einige Derivate der Meta-Toluylsäure

von

A. Forcke.

Eine Anzahl der Mono-Sulfo-, -Nitro-, -Amido- und -Bromderivate der Metatoluylsäure ist schon durch verschiedene Chemiker auf verschiedenen Wegen hergestellt worden, einige durch Oxydation der betreffenden substituierten Kohlenwasserstoffe, andere durch direkte Einwirkung der betreffenden Agentien auf die Metatoluylsäure selbst.

In letzterer Richtung hat besonders Jacobsen¹⁾ gearbeitet und die erhaltenen Resultate in der Abhandlung „Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate“ zusammengestellt.

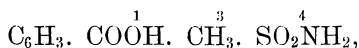
Auf Veranlassung des Herrn Professor Jacobsen habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, die Reihe der oben genannten substituierten Metatoluylsäuren zu vervollständigen und die über einige derselben noch obwaltenden Zweifel, bezw. widersprechenden Angaben, klar zu stellen. Zugleich habe ich Gelegenheit genommen, die durch Oxydation der isomeren Metaxylolsulfamide erhaltenen Sulfamintoluylsäuren, sowie die Sulfamide selbst, einer näheren Untersuchung zu unterziehen, da ich bei der Darstellung und Oxydation der qu. Sulfamide, von denen ausgehend ich die Sulfotoluylsäuren hergestellt habe, zu Resultaten gelangt bin, welche von den bisher erhaltenen zum Teil abweichen.

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 14.2347.

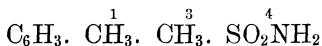
Metaxyloisulfamide und Sulfamintoluylsäuren.

Die Metaxyloisulfamide und Sulfamintoluylsäuren sind zuerst von Jacobsen¹⁾ näher untersucht.

Derselbe erhielt beim Behandeln von Metaxyloisulfamid mit Schwefelsäure zwei isomere Sulfonsäuren, aus welchen zwei Sulfamide resultierten, ein von ihm als α -Metaxyloisulfamid bezeichnetes, in langen Nadeln (aus Wasser) krystallisierendes, bei 137° (nach seinen neueren Angaben 138—139°) schmelzendes Sulfamid, und ein zweites, von ihm als β -Metaxyloisulfamid bezeichnetes, in Nadeln krystallisierendes, dessen Schmelzpunkt bei 95—96° lag. Aus dem bei 137° schmelzenden Sulfamid erhielt er durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine bei 249° (korr. 254°) schmelzende, aus Wasser in langen Nadeln krystallisierende Sulfamintoluylsäure, welche in der Kalischmelze eine bei 171° schmelzende Oxytoluylsäure lieferte. Es kommt also dieser Sulfamintoluylsäure die Formel

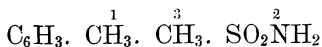
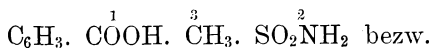


und demnach dem bei 137° schmelzenden Amid die Konstitution



zu.

Das bei 95—96° schmelzende Metaxyloisulfamid lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch eine bei 202—205° schmelzende Sulfamintoluylsäure, welche beim Behandeln mit Kaliumhydrat eine bei 156—160° schmelzende, eisenbläuende Oxytoluylsäure ergab, sodass Jacobsen für diese Sulfamintoluylsäure, bezw. das β -Metaxyloisulfamid die Formel



aufstellte.

Entgegen diesen Angaben Jacobsen's hatte Remsen²⁾ die Konstitution 1, 3, 4 für das niedriger schmelzende Amid in Anspruch genommen. Remsen arbeitete jedoch mit einem bei 110° schmelzenden Amid, und Jacobsen hat nachgewiesen, dass dies kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der beiden Amide war, und damit die Schlüsse, welche Remsen aus seinen Resultaten auf die Konstitution der beiden Amide zieht, widerlegt.

¹⁾ Annal. der Chemie. 184.188

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10.1015.

Ibid.

11,893.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10.1015.

Ferner findet sich in den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft eine „vorläufige Notiz“ von Witting und Post¹⁾, welche ebenfalls angeben, zu andern Resultaten als Jacobsen gekommen zu sein; dieselben haben jedoch die Sache in Folge der weiteren Untersuchungen Jacobsen's nicht verfolgt.

Ich ging zur Darstellung der Metaxylolsulfamide vom rohen metaxylolsulfonsauren Natrium (bezogen von Langfeldt in Bramow) aus.

Dasselbe wurde nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Ammoniumkarbonat behandelt.

Das nach dem Auswaschen zurückbleibende Metaxylolsulfamid war augenscheinlich kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier isomerer, welche ich nach den bisherigen Beobachtungen für das α - und β -Sulfamid Jacobsen's ansprechen musste.

Zur Trennung der beiden Sulfamide verfuhr ich in der Weise, dass ich sie mit starkem Alkohol anrieb, 24 Stunden damit stehen liess, die Flüssigkeit abseihete und den Rückstand auspresste. Hierbei ging das niedriger schmelzende Sulfamid fast vollständig in den Alkohol über.

Der Pressrückstand wurde in starkem, heissem Alkohol gelöst, filtriert, und das Filtrat mit soviel siedendem Wasser versetzt, dass eben eine Trübung eintrat.

Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 134°, ein Beweis, dass sie aus fast reinem α -Metaxylolsulfamid bestanden.

Thatsächlich erhöhte sich der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 137—138°.

Die abgepresste, das niedriger schmelzende Sulfamid enthaltende alkoholische Flüssigkeit hinterliess beim Abdestillieren des Alkohols ein braungefärbtes Oel, welches beim Erkalten erstarrte. Ich versuchte, dasselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen, jedoch mit schlechtem Erfolg, da sich die färbenden, schmierigen Verunreinigungen auf diesem Wege nicht entfernen liessen.

Die Entfernung derselben gelang mir jedoch, als ich das unter Zusatz seines halben Gewichts an Kaliumkarbonat in Wasser gelöste Sulfamid mit etwas Kaliumpermanganat versetzte, im Wasserbade bis zur Entfärbung digerierte und filtrierte. Das Sulfamid schied sich aus dem nunmehr wasserhellen Filtrat in kurzen, weissen Krystallnadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 85—90°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Sulfamid bei 96—98°.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10.745.

Ich hielt dasselbe daher für identisch mit dem β -Metaxyloisulfamid Jacobsen's. Ich oxydierte nun zunächst das bei 137° schmelzende α -Metaxyloisulfamid, indem ich je 50 Gramm desselben unter Zusatz von 15 Gramm Kaliumkarbonat in etwa 3 Litern siedenden Wassers löste, unter steter Digestion im Wasserbade allmählich eine Lösung von 100 Gramm Kaliumpermanganat in etwa 2 Litern Wassers hinzufügte und nach eingetretener Entfärbung filtrierte,

Das Filtrat schied beim Abkühlen einen Teil des Sulfamids wieder unverändert ab.

Die davon getrennte Lösung des erhaltenen sulfamintoluylsauren Kaliums wurde durch Eindampfen konzentriert und mit Kohlensäure gesättigt. Hierbei schied sich das auch in der Kälte noch in Lösung gebliebene Sulfamid ab, da die Sulfamide in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalium weniger löslich sind, als in einer Kaliummonokarbonat enthaltenden Flüssigkeit.

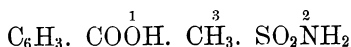
Nunmehr wurde die Sulfamintoluylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz verwandelt.

Aus diesem schied sich nach dem Umkrystallisieren auf Zusatz von Salzsäure die Sulfamintoluylsäure in langen bei 249° schmelzenden Nadeln ab, welche beim Behandeln mit Kaliumhydrat eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 171° lieferten. Dieselbe wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut.

Dies ist also die α -Sulfamintoluylsäure Jacobsen's von der Konstitution



Ich wende mich nun zu den Oxydations-Produkten des von mir erhaltenen niedriger schmelzenden Sulfamids. Jacobsen hatte aus seinem bei 95—96° schmelzenden β -Metaxyloisulfamid eine bei 202—205° schmelzende Sulfamintoluylsäure erhalten, welche eine bei 156—160° schmelzende, eisenbläuende Oxytoluylsäure lieferte, wonach ihre Konstitution als der Formel



entsprechend bestimmt wurde.

Ich oxydierte mein bei 96—98° schmelzendes Sulfamid auf die beim α -Metaxyloisulfamid angegebene Weise mit Kaliumpermanganat.*

Die Oxydation ging hier augenscheinlich leichter von statten als dort.

Die vom unangegriffenen Sulfamid getrennte Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt.

Beim Eindampfen der Salzlösung schieden sich grosse warzenförmige Gruppen kurzer Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine Säure vom Schmelzpunkt 286° lieferten.

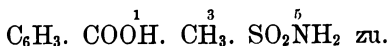
Diese Säure ergab, mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, Metatoluylsäure; es lag also wirklich eine Sulfamintoluylsäure und nicht die zweibasische Sulfaminisophtal-säure vor.

Zur Ermittlung ihrer Konstitution wurde sie bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Aetzkali geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze die entstandene Oxytoluylsäure gefällt.

Diese Oxytoluylsäure krystallisierte aus Wasser in Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich waren.

Eisenchlorid wurde von ihr nicht gebläut. Mit Wasserdämpfen war sie nicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 208°.

Sie war somit identisch mit der von Jacobsen¹⁾ dargestellten symmetrischen Oxytoluylsäure und es kommt der bei 286° schmelzenden Sulfaminmetatoluylsäure die Konstitution



Die

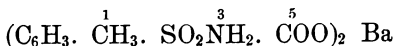
s - Sulfaminmetatoluylsäure

krystallisiert in feinen Nadeln, welche sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Auch Alkohol nimmt sie nicht sehr reichlich auf; in Aether ist sie so gut wie unlöslich.

Das

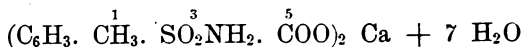
s-sulfaminmetatoluylsaure Baryum



krystallisiert in feinen, kurzen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Das

s-sulfaminmetatoluylsaure Calcium



krystallisiert sehr schön in glashellen Prismen von rhombö-

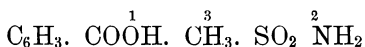
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. 2357.

drischem Habitus. 1,0724 gr. des exsikkatortrocknen Salzes verloren bei 130° getrocknet 0,2282 gr. Krystallwasser.

Dies entspricht 21,1%; die obige Formel verlangt 21,8% H₂O.

Die letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes, welches ich durch Sättigen des Oxydationsproduktes meines bei 96—98° schmelzenden Sulfamides mit Baryumkarbonat erhalten hatte, liessen keine Krystalle mehr anschliessen.

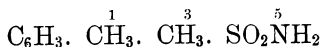
Da ich nun nach den von Jacobsen erhaltenen Resultaten erwarten musste, aus dem niedriger schmelzenden Amid eine Sulfamintoluylsäure von der Konstitution



zu erhalten, so musste ich annehmen, dass das Baryumsalz einer solchen Säure, falls sie wirklich vorhanden war, sich in dieser Mutterlauge befand neben noch nicht auskrystallisiertem s-sulfamintoluylsaurem Baryum.

Ich schied daher aus der ganzen Menge der Mutterlauge die Säuren ab und zog dieselben wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung enthielt keine s-Sulfamintoluylsäure, sondern hinterliess beim Verdunsten einen weisslichen, intensiv süss schmeckenden Rückstand. Ich krystallisierte denselben aus Alkohol und erhielt flache, tafelförmige, bei 242° schmelzende Krystalle. Es gelang mir wegen der geringen Menge nicht, die Natur dieser Säure zu bestimmen, doch kann ich sie nicht für die 1, 2, 3 Sulfaminmetatoluylsäure halten, wie sich später zeigen wird. Sie rührt wohl nur von einer Verunreinigung des metaxyloisulfonsauren Natrium her.

Jedenfalls folgt aus dem soeben dargelegten, dass in dem von mir verarbeiteten bei 96—98° schmelzenden Metaxyloisulfamid zum bei weitem grössten Teile ein Sulfamid von der Konstitution

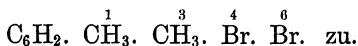


enthalten war. Die Bildung einer symm. Metaxyloisulfonsäure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxyloisulfamid ist allerdings bisher nicht beobachtet worden.

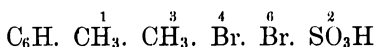
Um das benachbarte Metaxyloisulfamid zu gewinnen, ging ich von festen Dibrommetaxyloisulfamid aus.

Bei Einwirkung von Brom auf Metaxyloisulfamid bilden sich zwei Dibromxylole, ein festes, aus Alkohol in weissen Schuppen krystallisierendes, bei 72° schmelzendes, und ein zweites, flüssiges bei 264—266° siedendes.

Dem festen Dibrommetaxylole kommt nach den Untersuchungen von Jannasch¹⁾ und Reuter²⁾ die Konstitution



Aus ihm erhielten Jacobsen³⁾ und Weinberg mittelst rauchender Schwefelsäure eine Dibromxyloleulfonsäure, aus welcher sie durch Entbromen und nachheriges Behandeln mit Phosphor-pentachlorid und Ammoniak ein bei 95° schmelzendes Metaxyloleulfamid gewannen. Sie bestimmten daher die Konstitution der Dibromxyloleulfonsäure als der Formel

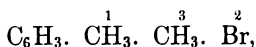


entsprechend.

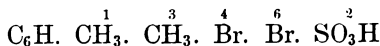
Später stellten Jacobsen und Deicke⁴⁾ dieselbe Dibromxyloleulfonsäure her durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf festes Dibrommetaxylole.

Zum Entbromen derselben benutzten sie Zinkstaub und Ammoniak, während Weinberg sich zu diesem Zweck mit weniger befriedigendem Erfolge des Natriumamalgams bedient hatte.

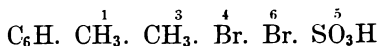
Sie erhielten aus der so gewonnenen Metaxyloleulfonsäure durch Behandeln mit Brom ein benachbartes, bei 205—206° siedendes Monobromxylole



aus welchem sie durch die Fittig'sche Synthese Hemellithol darstellten; ein weiterer Beweis, dass der bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäurechlorhydrin auf festes Dibrommetaxylole entstehenden Sulfonsäure wirklich die Formel



und nicht die nach der Konstitution des Dibrommetaxyloles gleichfalls mögliche Formel



zukommt.

Ich verfuhr zur Gewinnung des ν -Metaxyloleulfamids auf folgende Weise: Reines Metaxylole wurde nach Zusatz von 5%

1) Ber. d. deutsch. chem. G. 7.692.

2) Ibid. 11.31.

3) Ibid. 11.1534.

4) Ibid. 20.903.4.

Jod allmählich mit der berechneten Menge Brom versetzt, das entstandene Reaktionsprodukt am folgenden Tage durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge von dem überschüssigen Brom und Jod befreit, und das feste Dibromxylyl von den in nicht unerheblicher Menge gebildeten flüssigen Isomeren durch Absaugen und Abpressen befreit.

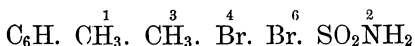
Nach dem Krystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 72°.

Das Dibromxylyl wurde nun mit stark rauchender Schwefelsäure (der vierfachen Menge seines Gewichts) kurze Zeit auf 70—80° erwärmt, wobei es sich fast vollständig löste. Die entstandene Dibromxylylsulfonsäure wurde durch Zusatz von Eis gefällt und nach dem Abfiltrieren mit kohlensaurem Natrium gesättigt.

Das dibromxylylsulfonsaure Natrium ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass es auf diese Weise völlig rein erhalten werden kann.

Einen Teil desselben führte ich durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das

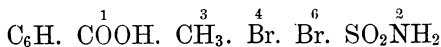
Dibrommetaxylylsulfamid



über. Dasselbe krystallisierte aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche bei 220° schmolzen, entsprechend den Angaben Weinberg's.

Meine Absicht war es, durch Oxydation dieses Dibrommetaxylylsulfamides zu einer

Dibromsulfamintoluylsäure



zu gelangen, um aus dieser durch Entbromen die v-Sulfamintoluylsäure



herzustellen.

Als Oxydationsmittel wählte ich übermangansaures Kalium, erhielt jedoch als Oxydationsprodukt nur eine schmierige Masse; ausserdem machte sich bei der Oxydation selbst eine Ammoniakentwicklung bemerkbar; es wurde also das Dibrommetaxylylsulfamid offenbar zerstört.

Ich entbromte daher das dibromxylylsulfonsaure Natrium, indem ich es mit Zinkstaub und starkem Ammoniak v. 0,925

spez. Gew. verrieb und 3 Tage unter öfterm Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liess. Auf diesem, auch von Jacobsen und Deicke eingeschlagenem Wege ging die Entbromung sehr schnell vor sich.

Das Gemenge wurde zur Trockne gebracht, und durch Ausziehen mit Wasser vom Zink und Zinkoxyd getrennt. Um das mit in Lösung gegangene Bromammonium zu entfernen, versetzte ich die gesättigte Lösung des metaxyloisulfonsauren Natrium mit Baryumacetat, krystallisierte das ausgeschiedene metaxyloisulfonsaure Baryum um und führte es durch schwefelsaures Natrium in das Natriumsalz über.

Dasselbe wurde durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das

v-Metaxyloisulfamid



verwandelt.

Dieses Metaxyloisulfamid krystallisiert aus Wasser sehr schön in langen, seideglänzenden, dünnen, biegsamen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113° .

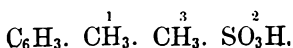
In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Von siedendem Wasser braucht es 40, von kaltem Wasser (15°) 225 Teile zur Lösung.

In siedendem Wasser löst es sich gegenüber dem bei 138° schmelzenden Sulfamid verhältnismässig leicht; ist die Lösung gesättigt, so schmilzt etwa vorhandenes überschüssiges Sulfamid unter derselben zu öligen Tropfen.

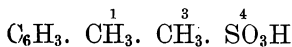
Wenn Weinberg für das aus Dibromxyloisulfonsäure gewonnene Metaxyloisulfamid den Schmelzpunkt 95° angiebt, so erklärt sich dies wohl einerseits daraus, dass der Schmelzpunkt vorher nie höher beobachtet war; andererseits ist es bei kleinen Mengen sehr schwierig, die unvermeidlichen, den Schmelzpunkt herabdrückenden Verunreinigungen völlig zu entfernen.

Während ich mit der näheren Untersuchung dieses Metaxyloisulfamides beschäftigt war, machte mich Herr Prof. Jacobsen auf eine Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 11. Juli 1888 (Nro. 56) aufmerksam, in welcher die Resultate, welche Moody beim Studium der Metaxyloisulfonsäuren und Metaxyloisulfamide erhalten hat, angegeben werden. Moody erhielt aus der Dibromxyloisulfonsäure auf die oben beschriebene Weise ein Metaxyloisulfamid, dessen Schmelzpunkt er übereinstimmend mit mir bei 113° fand.

Derselbe behauptet, dass die durch Entbromung der Dibromxyloisulfonsäure erhaltene Metaxyloisulfonsäure,



wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhitzt wird, sich zu der isomeren Metaxyloisulfonsäure von der Konstitution



umlagere.

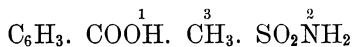
Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich 2 Gramm meines bei 113° schmelzenden Metaxyloisulfamides mit 6 Gramm konzentrierter Schwefelsäure auf 110° 5 Minuten erhitzte. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle einer Metaxyloisulfonsäure aus. Die ganze Masse wurde nun mit Wasser verdünnt, mit Baryumkarbonat gesättigt, vom Baryumsulfat abfiltriert, und das durch Umsetzen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Natrium erhaltene metaxyloisulfonsaure Natrium mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak in sein Sulfamid übergeführt.

Dasselbe schmolz bei 138°, erwies sich also als α -Metaxyloisulfamid 1, 3, 4.

Ich finde somit die Angabe. Moody's bestätigt.

Um nun zu der

v - Sulfaminmetatoluylsäure

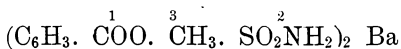


zu gelangen, löste ich 5 Gramm meines bei 113° schmelzenden Metaxyloisulfamides in $\frac{1}{2}$ Liter heissen Wassers unter Zusatz von 2 Gramm Kaliumkarbonat und fügte allmählich unter steter Digestion im Wasserbade eine Lösung von 9 Gramm Kaliumpermanganat in ca. 200 ccm. Wasser hinzu. Nach eingetretener Entfärbung wurde vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltriert und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft.

Hierbei schied sich das unangegriffene Sulfamid aus. Dasselbe schmolz wiederum bei 113°, ein Beweis, dass dies der Schmelzpunkt der chemisch reinen Verbindung ist.

Die gebildete Sulfamintoluylsäure wurde mit Salzsäure gefällt und durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt.

Das sulfamintoluylsaure Baryum



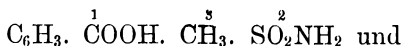
krystallisiert in feinen, ziemlich langen, glänzenden Nadeln, welche auch in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich sind.

Aus diesem Salz abgeschieden, zeigte die Sulfamintoluylsäure den Schmelzpunkt 267°. Aus konzentrierter Lösung ihrer Salze fällt sie durch Salzsäure in Form eines feinen Krystallpulvers, welches unter dem Mikroskop betrachtet, die Gestalt kleiner

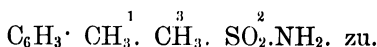
rhombischer Tafeln zeigt. Aus verdünnter Lösung scheidet sie sich, durch Salzsäure freigemacht, in Form von spiessigen Nadeln ab.

Mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, lieferte sie Metatoluylsäure und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 162° schmelzende, durch Eisenchlorid sich blaufärbende Oxytoluylsäure.

Es kommt somit der bei 267° schmelzenden Sulfamintoluylsäure die Konstitution



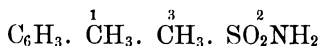
dem bei 113° schmelzenden Sulfamid die Konstitution



Moody behauptet ferner, dass sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylyl nur eine Metaxylylsulfonsäure bilde, nämlich die von der Konstitution 1, 3, 4.

Wenn ich nun die bisher, und jetzt von mir und Moody erhaltenen Resultate zusammenstelle, so komme ich zu folgenden Schlüssen:

1. dem β -Metaxylylsulfamid



kommt der Schmelzpunkt 113° zu; die bisherigen niedrigeren Angaben beziehen sich auf ein nicht völlig reines Produkt.

2. Wenn ich Betracht ziehe, dass früher Jacobsen die Bildung einer 1, 2, 3 Metaxylylsulfonsäure neben einer 1, 3, 4 Säure beobachtete, während ich das Vorkommen einer 1, 3, 5 Sulfonsäure neben der 1, 3, 4 Säure konstatierte, Moody dagegen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylyl nur die 1, 3, 4 Säure erhielt, jedoch bewies, dass die 1, 2, 3 Metaxylylsulfonsäure sich unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure bei 100° zu der 1, 3, 4 Säure umlagert, was durch den von mir wiederholten Versuch bestätigt wurde, folgere ich, dass sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylyl alle drei bisher beobachteten Metaxylylsulfonsäuren bilden können, dass jedoch die Bildung einer oder mehrerer derselben, bezw. Umlagerung derselben abhängig ist von der Dauer der Einwirkung, Temperatur und Konzentration der angewandten Schwefelsäure. In jedem Falle ist bisher die 1, 3, 4 Sulfonsäure beobachtet, welche sich, wie ein angestellter Versuch erwies, beim Erhitzen mit Schwefelsäure selbst auf 170° nicht umlagert; es ist somit diese Sulfonsäure für diejenige anzusprechen, in welche die etwa zuerst gebildeten Isomeren übergehen.

Ein analoges Beispiel finden wir bei den Sulfonsäuren des Naphtalins, welches mit Schwefelsäure auf 80—90° erhitzt, fast nur α -Naphtalinsulfonsäure liefert, auf 200° dagegen erhitzt fast quantitativ die β -Sulfonsäure bildet, ferner bei den Sulfonsäuren des Phenols, welche ein ähnliches Verhalten zeigen.

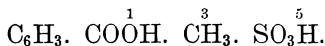
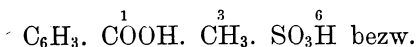
Da nun nach den oben entwickelten Thatsachen anzunehmen war, dass sich die 1, 2, 3 Sulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte bildet, hat Herr Prof. Jacobsen einen Versuch in dieser Richtung unternommen.

Er trug völlig reines Metaxylole, erhalten aus reinem bei 138° schmelzenden α -Metaxyloleulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°, in das anderthalbfache Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 35° stieg.

Er erhielt hierbei, den Angaben Moody's, entsprechend nur das 1, 3, 4 Metaxyloleulfamid. Es bildete sich allerdings nebenbei ein etwas niedriger schmelzender Anteil, doch erhöhte sich der Schmelzpunkt desselben beim Umkrystallisieren aus viel Wasser allmählich auf 138°.

Sulfometatoluylsäuren.

Von den 4 möglichen Sulfometatoluylsäuren sind bisher zwei durch Jacobsen¹⁾ hergestellt. Derselbe erhielt durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Metatoluylsäure bei 160 bis 180° zwei Isomere; dieselben liessen sich jedoch nicht isolieren. Er schmolz deshalb das Gemenge der beiden Sulfotoluylsäuren in Form ihrer Natriumsalze mit Kaliumhydroxyd und wies an den Oxytoluylsäuren, deren Trennung er durch Destillation mit Wasserdampf bewerkstelligte, nach, dass den sich durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Metatoluylsäure bildenden zwei Sulfosäuren die Konstitution



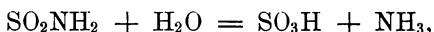
zukommt.

Die zweite (symmetrische) dieser beiden Sulfometatoluylsäuren habe ich auf folgendem Wege hergestellt.

Die durch Oxydation des bei 96—98° schmelzenden Metaxyloleulfamids gewonnene symmetrische Sulfamintoluylsäure (Schmelzp. 286°) wurde im geschlossenen Rohr mit konzentrierter

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2355.

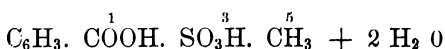
Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 200° erhitzt. Hierbei wurde die SO_2NH_2 Gruppe in der Weise angegriffen:



während beim Steigern der Temperatur auf 230° Metatoluylsäure resultierte.

Der Röhren-Inhalt, welcher noch eine geringe Menge unzeretzter Sulfamintoluylsäure aufwies, wurde zur Trockne verdampft, in wenig heissem Wasser in Lösung gebracht, filtriert und krystallisieren gelassen. Hierbei schied sich die

symmetrische Sulfotoluylsäure



in flachen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln aus, welche beim Trocknen über Schwefelsäure undurchsichtig wurden, also augenscheinlich Krystallwasser enthielten. Die Säure wurde deshalb zur Bestimmung des Krystallwassers durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von der anhängenden Feuchtigkeit befreit und nur kurze Zeit der Luft zum völligen Trocknen ausgesetzt.

0,34 Gramm der dergestalt getrockneten Säure verloren beim Erhitzen auf 130° $0,049 = 14,41\%$ Krystallwasser.

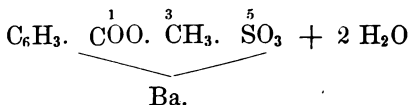
Die Formel mit $2 \text{H}_2\text{O}$ verlangt $14,24\%$.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, lieferte sie, wie ja nach Art ihrer Gewinnung zu erwarten stand, eine bei 208° schmelzende, Eisenchlorid nicht bläuende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, d. h. die symmetrische Oxytoluylsäure.

In Wasser, besonders heissem, ist diese Sulfotoluylsäure leicht löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300° ; höher erhitzt, zersetzt sie sich.

Durch Sättigen der konzentrierten, heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Ammoniak und Versetzen dieses Ammoniumsalzes mit Chlorbaryumlösung stellte ich das

s-sulfometatoluylsaure Baryum



her. Dasselbe schied sich in feinen, glänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln ab.

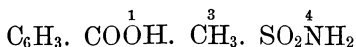
1,4742 Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° $0,1412$ Gramm $= 9,58\%$ Krystallwasser. Es kommt somit diesem Baryumsalz obige Formel mit $2 \text{H}_2\text{O}$ zu, welche $9,3\%$ verlangt.

Um zu der

unsymmetrischen Sulfometatoluylsäure



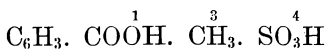
zu gelangen, behandelte ich die durch Oxydation des α -Metaxylo-l-sulfamids gewonnene, bei 249° schmelzende Sulfamintoluylsäure



auf die oben beschriebene Weise mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr, und krystallisierte den zur Trockne verdampften Röhren-Inhalt aus heissem Wasser. Die Sulfometatoluylsäure schied sich in kurzen, derben, sich unregelmässig aneinanderreihenden Nadeln aus, welche erst oberhalb 300° unter Zersetzung schmolzen.

Aus der Kalischmelze resultierte dieselbe Oxytoluylsäure, wie aus der bei 249° schmelzenden Sulfamintoluylsäure; es lag also die gewünschte

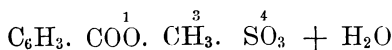
Sulfometatoluylsäure



vor.

Das

sulfometatoluylsaure Baryum



Ba.

wurde durch Zersetzung einer heissen konzentrierten Lösung des sulfometatoluylsauren Ammoniums mittelst Chlorbaryum gewonnen; es schied sich beim Erkalten in Form kurzer, zu sternförmigen Gebilden vereinigter Nadeln aus. 2,177 Gramm des Salzes verloren, bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,106 Gramm = 5,03% Krystallwasser.

Obige Formel verlangt für 1 H₂O 4,9%.

In Wasser, auch in heissem, ist es schwer löslich und zwar in heissem unbedeutend reichlicher, als in kaltem. Es gelang mir deshalb nicht, das sulfometatoluylsaure Baryum durch direktes Sättigen der Säure mit Baryumkarbonat und Krystallisation zu gewinnen; er scheidet sich vielmehr das Baryumsalz beim Einengen seiner Lösung nicht in Krystallen, sondern in Krusten mit wechselndem Wassergehalt aus.

Ebenso verhält sich das Calciumsalz.

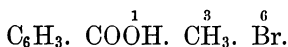
Die benachbarte Sulfometatoluylsäure auf demselben Wege herzustellen, wie die beiden eben beschriebenen, unternahm ich nicht, da mir nur wenig der bei 267° schmelzenden benachbarten Sulfamintoluylsäure zur Verfügung stand.

Brommetatoluylsäuren.

Von den 4 vorauszusehenden Brommetatoluylsäuren waren bisher zwei bekannt nämlich:

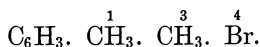


und



Diese beiden Säuren erhielt Jacobsen¹⁾ beim Einwirken von Brom auf Metatoluylsäure, und trennte sie durch ihre Baryumsalze. Die erstere, 1, 3, 4 Brommetatoluylsäure gewann er ausserdem durch Oxydation von reinem Brommetaxylole mit Chromsäure²⁾. In beiden Fällen fand er den Schmelzpunkt bei 209 bis 210°. Auf demselben Wege (jedoch aus unreinem Brommetaxylole) wurde diese Säure von Fittig, Ahrens und Mattheides³⁾ dargestellt. Dieselben geben als Schmelzpunkt 205—206° an. Kelbe⁴⁾ gewann dieselbe Brommetatoluylsäure durch Oxydation von α -Bromisocymole mit verdünnter Salpetersäure, Remsen⁵⁾ und Kuhara aus 1, 3, 4 Nitrometatoluylsäure durch Austausch von NO₂ gegen Br.

Ich stellte dieselbe Brommetatoluylsäure her, indem ich 10 Gramm reines Monobromxylole



(Siedepunkt 204°) in etwa 150 ccm. Eisessig löste und unter Digestion im Wasserbade eine Lösung von 20 Gramm Kaliumpermanganat in 150 ccm. Wasser allmählich hinzufügte. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Manganoxyde wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kohlenurem Natrium gesättigt und aus der filtrierten Lösung die Brommetatoluylsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Die Säure zeigte, aus Alkohol krystallisiert, die Form kleiner Prismen und schmolz bei 209°, übereinstimmend mit der von Jacobsen aus Brommetaxylole mittelst Chromsäure erhaltenen Säure.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft. 14.2351.

2) Ibid. 14.2352.

3) Annal. d. Chem. 147.32.

4) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft. 15.41.

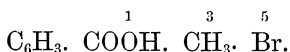
5) Am. chem. Journ. 3.431.

Die zweite 1, 3, 6 Brommetatoluylsäure, welche Jacobsen aus Brom und Metatoluylsäure erhielt, ist ausserdem dargestellt von v. Richter¹⁾ durch Erhitzen von p-Bromnitrotoluol mit Alkohol und Cyankalium auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali, ferner von Kelbe²⁾ und Czarnowski durch Erhitzen von β -Bromisocymol mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 130—135°.

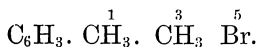
Die Letzteren geben als Schmelzpunkt 152—153° an, während die Säure Jacobsen bei 140—145° schmolz.

Die

symmetrische Brommetatoluylsäure



war bisher nicht bekannt. Um dieselbe zu erhalten, verschaffte ich mir zunächst symmetrisches Bromxylo



Dasselbe hat Wroblewsky³⁾ zuerst hergestellt, indem er das 1, 3, 4 Metaxyloidin acetylierte, das Acetylid bromierte, durch Aetzkali die Acetylgruppe abspaltete und das gebromte Metaxyloidin durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol in das s-Bromxylo

überführte. Den Siedepunkt des letzteren fand er bei 204°.

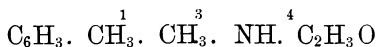
Ich verfuhr zur Darstellung dieses Bromxylo

ganz nach der von Wroblewsky angewandten Methode.

Metaxylo wurde nach und nach unter guter Kühlung in rauchende Salpetersäure eingetragen, das entstandene 1, 3, 4 Nitroxylo durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium gewaschen, mit Wasserdämpfen destilliert und durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in 1, 3, 4 m-Xyloidin übergeführt.

Letzteres wurde durch Destillation gereinigt und mit Eisessig einen Tag am Rückflusskühler erhitzt. Das entstandene

Acetylid



wurde durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol krystallisiert. Es schmolz bei 128°, entsprechend den bisher vorliegenden Angaben.

Dasselbe wurde in seinem dreifachen Gewichte Eisessig gelöst, mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Eis-

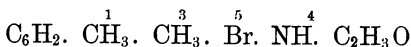
1) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 5.425.

2) Annal. d. Chem. 235.295.

3) Ibid. 192.215.

essig versetzt, einen Tag stehen gelassen und mit der doppelten Menge kalten Wassers versetzt. Das auf diese Weise gefällte

Acetbromxyloidin



krystallisiert aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Form von Tafeln; aus siedendem Wasser, von welchem es nur wenig aufgenommen wird, scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt feiner kurzer Nadeln ab. Eine Angabe über den Schmelzpunkt fand ich nicht; mein Präparat schmolz konstant bei 164°.

Um die Acetylgruppe abzuspalten, erhitzte ich das Acetbromxyloidin mit der berechneten Menge festen Aetzkali's im Paraffinbade auf 200°, nachdem ich vergebens versucht hatte, durch Kochen am Rückflusskühler mit einer Lösung desselben dieses Ziel zu erreichen, da selbst alkoholische Kalilauge nur träge verseifend einwirkte. Das dergestalt gebildete

Bromxyloidin



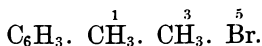
wurde mit Wasserdämpfen destilliert und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es schied sich in Form kleiner Nadeln ab, welche in starkem Alkohol sehr leicht, nur sehr wenig in Wasser löslich sind.

Mit verdünnten Säuren bildet es Salze.

Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 96°, entsprechend den Angaben von Genz¹⁾; es siedet bei 277—278°.

Das Bromxyloidin wurde nunmehr in absolutem Alkohol gelöst, unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet, zum Sieden erhitzt, der Alkohol abgedunstet und der aus

s - Bromxylool



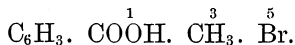
bestehende flüssige Rückstand zuerst mit Wasserdämpfen, dann nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, für sich der Rektifikation unterworfen.

Das Brommetaxylool siedete bei 204—205°, übereinstimmend mit den Angaben Wroblewsky's. Ich oxydierte dasselbe auf die oben angegebene Weise, in Eisessig gelöst, durch die berechnete Menge übermangansäuren Kaliums, verdunstete das von Man-

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 3.225.

ganoxyd getrennte Filtrat zur Trockne, sättigte den Rückstand mit Natriumkarbonat und fällte aus dem Filtrat die erhaltene Säure mit Salzsäure. Die

symm. Brommetatoluylsäure

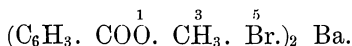


wurde durch Umkrystallisieren ihres Baryumsalzes gereinigt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Aus Wasser, worin sie schwer löslich ist, scheidet sie sich in Form eines krystallinischen Pulvers ab.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, lieferte sie eine bei 208° schmelzende Oxytoluylsäure, welche sich als die symmetrische charakterisierte. Das

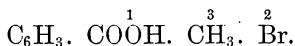
s-brommetatoluylsaure Baryum



krystallisiert aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in Form feiner, kurzer Nadeln.

Die benachbarte

Brommetatoluylsäure



ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Um zu dieser Säure zu gelangen, schlug ich, von der entsprechenden Amidotoluylsäure ausgehend, den Weg ein, welchen Sandmeyer¹⁾ verfolgt hat, um in aromatischen Verbindungen die Amidogruppe durch Brom zu ersetzen.

2,5 Gramm Kupfervitriol, 7,2 Gramm Bromkalium, 16 Gramm Wasser, 2,2 Gramm konz. Schwefelsäure und 4 Gramm Kupferspäne wurden in einem Kolben mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf 3 Gramm der 1, 2, 3 Amidotoluylsäure hinzugefügt, wieder bis zum Sieden erhitzt, und eine Lösung von 1,4 Gramm Natriumnitrit in 8 Gramm Wasser hinzugegossen.

Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt und der aetherische Auszug zur Trockne gebracht. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von 1, 2, 3 Brommetatoluylsäure und 1, 2, 3 Oxytoluylsäure.

Es gelang mir nicht, die Bromtoluylsäure völlig zu isolieren. Der Schmelzpunkt der nicht ganz reinen Säure, welche sich aus Wasser in feinen Nadeln abschied, lag bei 145—147°.

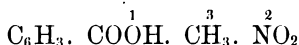
¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 17.2652.

Nitro- und Amido-Metatoluyssäuren.

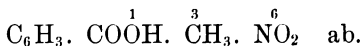
Die vier möglichen Nitrometatoluyssäuren sind sämtlich von verschiedenen Chemikern hergestellt und beschrieben, ebenso die Amidotoluyssäuren mit Ausnahme der symmetrischen, welche zwar von Thöl als Durchgangsprodukt hergestellt, aber nicht rein gewonnen und charakterisiert ist.

Durch Nitrieren von Metatoluyssäure mittelst rauchender Salpetersäure erhielt Jacobsen¹⁾ zwei Isomere; eine von ihm als α -Nitrometatoluyssäure bezeichnete, bei 219° schmelzende, und eine zweite, β -Nitrometatoluyssäure vom Schmelzpunkt 182°. Diese Nitrometatoluyssäuren hat er durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die Amidotoluyssäuren, und letztere durch salpetrige Säure in die Oxytoluyssäuren übergeführt.

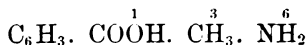
Aus den resultierenden Oxytoluyssäuren leitete er für seine bei 219° schmelzende α -Nitrometatoluyssäure, welche eine Amidotoluyssäure vom Schmelzpunkt 172° lieferte, die Konstitution:



und für die bei 182° schmelzende β -Nitrometatoluyssäure, woraus eine Amidotoluyssäure vom Schmelzpunkt 132° resultierte, die Konstitution



Panaotovic²⁾ nun behauptet in seiner Abhandlung „Ueber P-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des P-Methylisatins,“ dass der α -Amidotoluyssäure Jacobsens die von genanntem Autor für seine β -Amidotoluyssäure in Anspruch genommene Konstitution zukomme und umgekehrt. Panaotovic begründet dies damit, dass er aus P-Methylisatosäure durch Behandeln mit Salzsäure eine salzsaure P-Methylantranilsäure, und aus letzterer durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure eine bei 172° schmelzende P-Methylantranilsäure erhalten habe, welche identisch sei mit der α -Amidotoluyssäure Jacobsen's. Aus dieser will er durch salpetrige Säure zu einer Oxytoluyssäure gelangt sein, welche nicht, wie Jacobsen angiebt, o-Homosalicylsäure vom Schmelzpunkt 162—163°, sondern p-Homosalicylsäure vom Schmelzpunkt 151° gewesen sei; es sei somit für die α -Amidotoluyssäure Jacobsen's die Konstitution

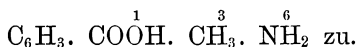


bewiesen.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2853.

2) Journ. f. pract. Chemie 33.63.

Um diesen Widerspruch zu lösen, stellte ich mir auf dem von Jacobsen angegebenen Wege die beiden Nitrometatoluylsäuren her, indem ich reine Metatoluylsäure in die fünffache Menge rauchender Salpetersäure eintrug, die entstandenen Nitrosäuren durch Wasser fällte und in ihre Baryumsalze überführte, mittelst deren ich sie trennte. Ich erhielt, entsprechend den Angaben Jacobsen's aus dem zuerst sich ausscheidenden Salz eine bei 182° schmelzende Nitro- und aus dieser eine bei 132° schmelzende Amidotoluylsäure; aus dem später auskrystallisierenden Salz eine bei 219° schmelzende Nitrosäure, welche eine Amidotoluylsäure vom Schmelzpunkt 172° lieferte. Beide Amidotoluylsäuren wurden in schwefelsaurer Lösung durch salpetrigsaures Natrium in die Oxysäuren übergeführt. Hierbei lieferte die bei 132° schmelzende Amidotoluylsäure eine Oxytoluylsäure, welche aus Wasser sich in feinen Nadeln abschied, Eisenchlorid intensiv bläute und nach der Destillation mit Wasserdampf bei 150° schmolz. Sie war somit p.-Homosalicylsäure und es kommt der bei 132° schmelzenden β -Amidotoluylsäure Jacobsen's die von diesem angegebene Konstitution

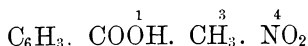


Aus der bei 172° schmelzenden α -Amidotoluylsäure resultierte eine bei 163° schmelzende, Eisenchlorid bläuende, aus Wasser in langen Nadeln krystallisierende Oxytoluylsäure, welche sich somit als o-Homosalicylsäure erwies.

Ich gelangte also zu denselben Resultaten, wie Jacobsen, und finde die von diesem gemachten Angaben über die Konstitution dieser beiden Amido- und Nitrotoluylsäuren bestätigt¹⁾.

Ich wende mich nun zu der

unsymmetrischen Nitrometatoluylsäure,



Beilstein²⁾ und Kreuzler erhielten durch Oxydation von rohem Nitroxylol mit Chromsäure-Gemisch unter andern eine von ihnen als p-Nitrotoluylsäure bezeichnete, bei 211° schmelzende Säure. Dieselbe schied sich aus ihren Salzen als Krystall-Pulver ab, welches von kaltem Wasser fast gar nicht, von heissem nur sehr schwer gelöst wurde. Sie bildete ein schwer lösliches Calciumsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser.

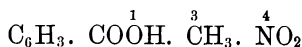
Die aus ihr gewonnene Amidotoluylsäure schmolz bei 167° .

¹⁾ Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Angaben des Herrn Prof. Jacobsen haben die in dieser Richtung angestellten (nicht publizierten) Untersuchungen des Herrn Dr. Lau im chemischem Universitätslaborium zu Rostock geliefert.

²⁾ Annal. d. Chem. 144.168.

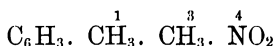
Kelbe¹⁾ gewann eine Nitrometatoluylsäure vom Schmelzpunkt 214° beim Erhitzen von Nitroisocymol mit verdünnter Salpetersäure.

Die Schmelzpunkte der Säuren Kreuzler's und Kelbe's liegen so nahe bei einander, dass sie für identisch zu halten sind. Nach Art ihrer Gewinnung ist für sie die Formel



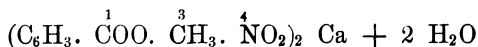
anzunehmen.

Dies hält auch Jacobsen²⁾ für wahrscheinlich. Ich erhielt eine mit der Säure Kreuzler's völlig übereinstimmende Nitrometatoluylsäure, indem ich ein aus reinem Metaxylool mittelst rauchender Salpetersäure gewonnenes Nitrometaxylool



in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydierte, nachdem ein Versuch, diese Oxydation mit verdünnter Salpetersäure auszuführen, ein negatives Resultat ergeben hatte. Die von mir gewonnene Nitrometatoluylsäure stellte ein schwer lösliches, bei 211° schmelzendes Krystallpulver dar, und zeigte ganz die von Beilstein und Kreuzler beschriebenen Eigenschaften.

Das nitrometatoluylsaure Calcium

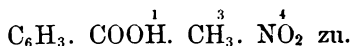


krystallisierte in derben, nadelförmigen, zu Gruppen vereinigten, in Wasser schwer löslichen Prismen. 0,4256 Gramm des Salzes erlitten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0352 Gramm = 8,22% Krystallwasser, während die Formel für 2 Moleküle H₂O 8,25% verlangt.

Sie lieferte eine bei 167° schmelzende Amidometatoluylsäure, auch hier sich der Kreuzler'schen Säure analog verhaltend.

Durch Behandeln dieser Amidotoluylsäure in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit resultierte eine Oxytoluylsäure, welche mit Eisenchlorid keine Färbung gab und, bei 110° getrocknet, den Schmelzpunkt 171° zeigte, sich somit als die 1, 3, 4, Oxytoluylsäure erwies.

Es kommt also der von mir durch Oxydation von reinem Nitrometaxylool, sowie den von Kreuzler und Kelbe dargestellten Nitrometatoluylsäuren die Konstitution

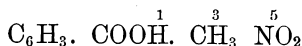


¹⁾ Annal. d. Chem. 221.166.

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2355.

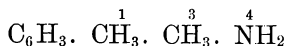
Es bleibt nun noch die

symmetrische Nitrometatoluylsäure

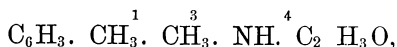


übrig.

Thöl¹⁾ hat diese Säure hergestellt, indem er das 1, 3, 4 Metaxylydin



in Acetylylid



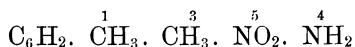
überführte, dasselbe durch Eintragen in kalte konzentrierte Salpetersäure in

Acetnitroxylidin



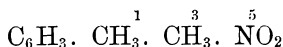
daraus durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe abspaltete und aus dem so erhaltenen

Nitroxylidin



durch salpetrige Säure und Alkohol das

symm. Nitroxylol



gewann.

Letzteres oxydierte er, in Eisessig gelöst, mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganats zu der

symm. Nitrometatoluylsäure



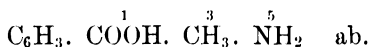
welche aus heissem Wasser, worin sie ziemlich reichlich löslich war, in feinen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18.360.

Um nun zu der von Thöl nicht rein dargestellten und beschriebenen symmetrischen Amidotoluylsäure zu gelangen, stellte ich mir auf dem von Thöl eingeschlagenen Wege die symm. Nitrometatoluylsäure her. Diese zeigte die von Thöl beschriebenen Eigenschaften und schmolz bei 167°.

Ich reduzierte dieselbe mit Zinn und Salzsäure, entfernte das Zinn durch Schwefelwasserstoff, übersättigte das Filtrat nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, dampfte auf ein kleines Volum ein und schied durch Essigsäure die

symm. Amidotoluylsäure



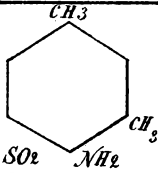
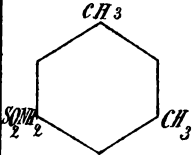
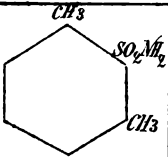
Dieselbe ist in Wasser ziemlich reichlich löslich und krystallisiert daraus in flachen, spiessigen Nadeln.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 180°.

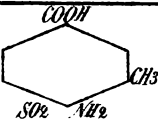
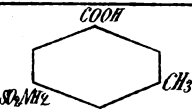
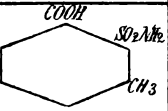
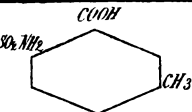
Hiermit ist die Reihe der substituierten Metatoluylsäuren, deren Darstellung ich mir zur Aufgabe gemacht hatte, bis auf die 1, 3, 6 Sulfamintoluylsäure und die 1, 2, 3 Sulfometatoluylsäure vervollständigt.

Umstehend gebe ich eine den Gegenstand vorliegender Arbeit veranschaulichende Tabelle.

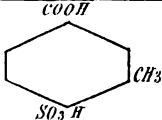
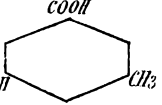
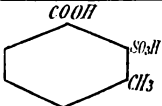
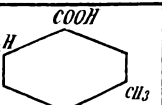
Metacycylolsulfamide.

<i>Formel.</i>	<i>Schmelzpunkt.</i>	<i>Dargestellt von:</i>	<i>Litteratur.</i>
	<p>[1370] 1390</p>	Jacobsen	<p>Ber. 10, 1045. — 11, 893. Annal. 184, 188.</p>
	<p>Nicht rein hergestellt. [96-98°]</p>	Forcke	
	<p>[95-96°] [95°] 1130</p>	<p>Jacobsen Weinberg Forcke [Moody]</p>	<p>s. oben. Ber. 11, 153r.</p>

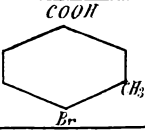
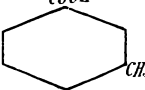
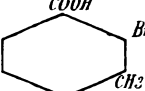
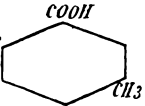
Sulfaminmetatoluylsäuren.

<i>Formel.</i>	<i>Schmelzpunkt.</i>	<i>Dargestellt von:</i>	<i>Litteratur.</i>
	<p>249° [korr. 254°]</p>	Jacobsen	Ber. 11, 895.
	286°	Forcke	
	267°	Forcke	
	<p>Noch nicht bekannt.</p>		

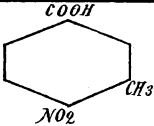

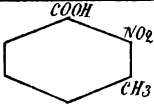
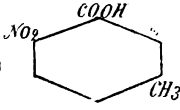
Sulfometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt	Dargestellt von:	Litteratur.
	Oberhalb. 300°	Forcke	
	do.	Forcke Jacobsen	Ber. 14, 2355
	Noch nicht bekannt.		
	-----	Jacobsen	Ber. 14, 2355

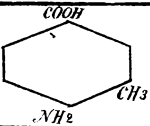
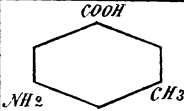
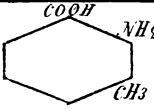
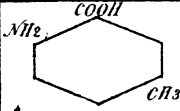
Brommetatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt	Dargestellt von:	Litteratur
	209° 205-206° 209°	Jacobsen Fittig, Ahrens, Mattheides Kebbe Zemoena, Kihara Forcke	Ber. 14, 2351 2352 Annal. 147. 32 Ber. 15, 11 Amer. 2, 431
	205°	Forcke	
	145-147° nicht rein	Forcke	
	140-145° 152-153°	Jacobsen Kebbe, Cernomorski v. Richter	Ber. 14, 2359. Annal. 235. 29. Ber. 5. 425.

Nitrometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von:	Litteratur.
	211° 214° 211°	Beilstein u. Kreuzler Kelbe Forcke	<i>Annal</i> 144, 168 <i>Annal</i> 221, 166
	167°	Töhl	<i>Ber.</i> 18, 360
	219°	Jacobsen [Forcke]	<i>Ber.</i> 14, 2353
	182°	Jacobsen [Forcke]	<i>Ber.</i> 14, 2353

Amidometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von:	Litteratur.
	167°	Beilstein u. Kreuzler	<i>Annal.</i> 144, 177.
	180°	Forcke	
	172° 172°	Jacobsen Panacotic [Forcke Lan]	<i>Ber.</i> 14, 2354. <i>Journ. f. pr. Chem.</i> 33, 63.
	132°	Jacobsen [Forcke Lan]	<i>Ber.</i> 14, 2354

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins des Harzes in Wernigerode](#)

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: [3_1888](#)

Autor(en)/Author(s): Forcke A.

Artikel/Article: [Ueber einige Derivate der Meta-Toluylsäure 19-44](#)