

261. Oscar Jacobsen: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Rostock.

(Eingegangen am 18. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

I. Gewinnung von Paraxylol aus Theeröl.

Beim Schütteln des rohen Theerxylols mit gewöhnlicher Schwefelsäure werden selbst in der Wärme nur geringe Spuren von Paraxylol gelöst. Wird der bei einer wiederholten derartigen Behandlung ungelöst gebliebene Antheil unter mässigem Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht Paraxylolschwefelsäure, und es bleibt fast ausschliesslich ein bei 150° siedendes Paraffin zurück, welches ich noch nicht näher untersucht habe.

Die Paraxylolschwefelsäure bildet mit Wasser eine in verdünnter Schwefelsäure einigermaßen schwer lösliche Verbindung von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der ursprünglichen schwefelsauren Lösung und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen wasserhaltigen Säure kann man daher, ganz ähnlich wie ich es für die Pseudocumolschwefelsäure angegeben habe¹⁾, sehr leicht chemisch reine Paraxylolschwefelsäure darstellen und somit auf diesem Wege aus dem rohen Theerxylol den reinen Kohlenwasserstoff selbst gewinnen.

Schon das aus nur einmal umkrystallisirter Sulfonsäure ausgeschiedene Paraxylol gab bei 0° eine aus grossen Krystallen bestehende feste Masse. Um es in völlig reinem Zustande zu gewinnen, kann man entweder die Sulfonsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen oder den Umweg durch das Barium- und das sehr schön krystallisirende Natriumsalz der Paraxylolschwefelsäure einschlagen. Der erstere Weg ist beim Arbeiten mit grösseren Mengen, der letztere für die Darstellung kleinerer Quantitäten reinen Paraxylols vorzuziehen.

Die Paraxylolschwefelsäure $C_8H_9 \cdot SO_3H + 2H_2O$ krystallisirt in grossen Blättern oder langen, flachen Prismen.

Paraxylolschwefelsaures Barium $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$ scheidet sich beim Verdampfen und Erkalten seiner Lösungen, so lange diese noch Spuren von Isomeren enthalten, in Form harter, schneeweisser, undurchsichtiger Krusten ab. Beim langsamen Erkalten seiner völlig reinen Lösung erhält man das Salz entweder in kleinen, glänzenden Krystallschuppen oder — bei geringerer Concentration der Lösung — in einzelnen, warzenförmigen Gruppen durchsichtiger, derberer Krystalle, deren Form sich wegen ihrer sehr dichten Verwachsung nicht näher bestimmen lässt.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 2.27 Theile, bei 100° 5.53 Theile des Salzes.

¹⁾ Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 199.

Paraxyloischwefelsaures Natron $C_8H_9 \cdot SO_3Na + H_2O$ bildet wohl ausgebildete, flache, in der Längsrichtung gestreifte Prismen, die von sehr beträchtlicher Grösse erhalten werden können und dann leicht Mutterlauge einschliessen. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es ohne Verwitterung über Schwefelsäure getrocknet werden.

Das aus der gereinigten Sulfonsäure oder dem Natronsalz durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 195° abgeschiedene Paraxylole war nach dem Waschen, Trocknen und einmaligem Destilliren so rein, dass es bei $+13^\circ$ noch zum weitaus grössten Theil fest blieb und selbst bei 14.5° noch nicht ganz vollständig flüssig wurde.

Verschiedene Derivate des nunmehr leicht und in beliebiger Menge zugänglichen Paraxyloles werden augenblicklich im hiesigen Laboratorium untersucht.

II. Ueber das Vorkommen des Orthoxyloles im Theeröl und seine Gewinnung.

Der in gewöhnlicher Schwefelsäure lösliche Theil des Theerxyloles besteht nicht aus Metaxylole allein, sondern enthält erhebliche Mengen von Orthoxylole. Merkwürdigerweise ist letzteres bisher immer übersehen worden, obgleich seine Gegenwart sich z. B. bei der Oxydation des rohen Xyloles mittelst Salpetersäure leicht kundgibt.

Bei dem Versuch, jene beiden Xylole von einander zu trennen, musste ich zunächst die Erfahrung machen, dass die Bariumsalze ihrer Sulfonsäuren, an die man ihrer relativen Schwerlöslichkeit wegen zunächst denken konnte, sich durch Krystallisation ebensowenig trennen lassen, wie die Bariumsalze der Mesitylen- und der Pseudocumol-schwefelsäure.

Da die übrigen, sehr leicht löslichen Salze der Xyloischwefelsäuren noch weniger zu versprechen schienen, versuchte ich in zweiter Linie die Trennung der im Allgemeinen schwerer löslichen Salze der xyloischwefeligen Säuren.

Es wurden also aus dem mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhaltenen Gemenge von Xyloisulfonsäuren die Natriumsalze bereitet, aus diesen die Säurechloride, und diese nach der ausgezeichneten Methode von Schiller und Otto ¹⁾ in die Sulfinsäuren übergeführt.

Das Gemenge der Chloride war halbflüssig, das der Sulfinsäuren bildete eine ölige Flüssigkeit, ähnlich, wie das früher von Lindow und Otto ²⁾ als xyloischwefelige Säure beschriebene Gemenge.

Von den Salzen der Xyloisulfinsäuren erwiesen sich gerade die schwerer löslichen der mehrwerthigen Metalle als zur Reindarstellung

¹⁾ Diese Berichte IX, 1585.

²⁾ Annal. d. Ch. u. Ph. 146, S. 233.

der Gemengtheile ungeeignet, obgleich manche, wie das Cadmiumsalzgemenge, deutlich krystallinisch, andere, wie namentlich das Gemenge der Kupfersalze, sogar in grösseren Krystallen erhalten werden konnten.

Aus der concentrirten Lösung hingegen der leicht löslichen Natriumsalze schied sich zuerst ein sehr gut krystallisirendes Salz in dünnen, rhombischen, meistens lang gestreckten Tafeln aus, von dem selbst die späteren Krystallisationen sich durch Absaugen auf porösen Thonplatten und Umkrystallisiren noch völlig rein erhalten liessen.

Dieses Salz erwies sich später als orthoxylolsulfinsaures Natrium.

Seine Mutterlaugen gaben in reichlicher Menge eine nur undeutlich krystallinische, äusserst leicht lösliche Salzmasse. In dieser mussten die den beiden Metaxylolsulfonsäuren entsprechenden Derivate enthalten sein, deren Amide ich kürzlich ¹⁾ bei meiner Untersuchung des Theercumols beobachtete. Eine weitere Trennung durch Krystallisation war aber nicht möglich.

Die Orthoxylolsulfinsäure ist fest; nur aus sehr concentrirten oder warmen Lösungen ihrer Salze scheidet sie sich auf Säuresatz im ersten Augenblick als ölige Flüssigkeit ab, die aber schnell zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wurde sie in grossen, dünnen, seideglänzenden Krystallblättern erhalten. Die Säure schmilzt bei 83°, unter Wasser aber schon bei erheblich niedrigerer Temperatur.

Aus der zweiten Salzmasse schied Salzsäure ein Anfangs öliges Gemenge zweier Metaxylolsulfonsäuren ab. Erst bei längerem Verweilen in starker Kälte erstarrte es zu einer weichen, krystallinischen Masse. Unter warmem Wasser geschmolzen, blieb dies Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur Tage lang flüssig. Im trockenen Zustande schmolz es nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei verschiedenen Versuchen zwischen 42° und 50°.

Die Orthoxylolsulfinsäure einerseits und ebenso das Gemenge der Metaxylolsulfonsäuren wurde nun unter Wasser mit reinem Bariumsuperoxydhydrat zusammengerieben, wobei sich unter schwacher Erwärmung die entsprechenden sulfonsauren Bariumsalze bildeten.

Orthoxylolschwefelsaures Barium $(C_8 H_9 . SO_3)_2 Ba + H_2 O$ bildet beim Erkalten seiner wässerigen Lösung grosse, perlmutterglänzende, die ganze Flüssigkeit durchsetzende, rhombische Krystallblätter. Es verlor, bei 120° getrocknet, 3.44 pC. Wasser. Der Formel entsprechen 3.43 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 5.8 Theile, bei 100° 33.6 Theile des krystallisirten Salzes.

¹⁾ Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 188.

Das auf gleiche Weise aus dem Gemenge der Metaxyloisulfonsäuren erhaltene Bariumsalz konnte man nach dem äusseren Ansehen allenfalls für homogen halten. Seine Eigenschaften entsprachen einigermassen den älteren Angaben über „xyloischwefelsaures Barium“.

Es schied sich während des Verdunstens seiner Lösung an der Oberfläche und am Boden in harten Krusten aus. Nach langsamer Ausscheidung bestanden diese Krusten aus halbkugeligen Gruppen mikroskopisch kleiner, spießiger Krystalle. Durch langsame Abkühlung der heissen Lösung unter Vermeidung des Verdunstens entstehen dichte, halbkugelige Gruppen deutlicherer, derber Krystalle. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser. (Gefunden 3.41 pCt.)

Ihre Löslichkeit nahm mit der Temperatur nur wenig zu. Sie erwies sich nicht als ganz constant, indess wichen die Resultate der Löslichkeitsbestimmung bei verschiedenen Krystallisationen nicht sehr erheblich von einander ab:

100 Theile Wasser lösten bei 0° 9.5—10.3 Theile, bei 100° 14.3—15.9 Theile des wasserhaltigen Salzes.

Ich werde später festzustellen suchen, ob hier nur ein Gemenge oder ob ein Doppelsalz der beiden Metaxyloisulfonsäuren vorliegt.

Aus dem orthoxyloischwefelsauren Barium wurden nun einige weitere Derivate des Orthoxylois dargestellt, theils um sie als solche zu identificiren, theils um einen Weg zur praktischen Gewinnung des Orthoxylois aus dem Theeröl zu finden.

Das orthoxyloischwefelsaure Natrium $C_8H_9.SO_3Na + 5H_2O$ zeichnet sich durch ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Es krystallisirt beim Erkalten seiner ziemlich concentrirten Lösung in schönen, flachen Prismen, deren Länge nur durch die Weite des Krystallisationsgefässes begrenzt scheint. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittert es schnell.

Beim völligen Trocknen verlor es 29.8 pCt. Wasser. (Berechnet 30.2 pCt.)

Orthoxyloisulfochlorid entsteht als sofort feste Masse beim Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid. Aus seiner ätherischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in sehr grossen, schönen, prismatischen Krystallen ab, die bei 51—52° schmelzen.

Orthoxyloisulfamid bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, ebenfalls sehr grosse Krystalle von prismatischem Habitus. Es schmilzt bei 144°.

Zum Vergleich habe ich Orthoxylois aus reiner Paraxyloisäure dargestellt und die entsprechenden Derivate desselben mit den hier beschriebenen identisch gefunden.

Das Orthoxylois selbst, welches durch Erhitzen des Natriumsalzes oder des Amids seiner Sulfonsäure mit Salzsäure auf 190—195°

dargestellt wurde, ging ganz vollständig zwischen 142 und 143° über. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Bei der Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entstand daraus ein anfangs flüssiges Produkt. Erst nach mehreren Tagen wurde dasselbe theilweise krystallinisch. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle konnte durch nochmaliges Behandeln mit der Salpetersäuremischung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht über 52—55° erhöht werden.

Durch Schütteln mit einer bis fast zum Sieden erhitzten Lösung von Kaliumpermanganat wurde der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht oxydirt. Wurde die Einwirkung vor seiner vollständigen Oxydation unterbrochen, so enthielt die Lösung eine einbasische und eine zwei-basische Säure, die durch Destilliren im Dampfstrom getrennt wurden. Sie erwiesen sich als Orthotoluylsäure und Phtalsäure. Die erstere schmolz bei genau 104°; die letztere gab beim Erhitzen das bei 129° schmelzende Anhydrid.

Damit ist die Anwesenheit des Orthoxylois im Steinkohlentheeröl völlig sicher erwiesen.

Ich wiederhole, dass dasselbe keineswegs in nur geringer Menge darin enthalten ist. Nach einer ungefähren Schätzung mochten in den von mir untersuchten Theerölen etwa 20—25 pCt. von der Gesamtmenge der Xylole aus Paraxylole und mindestens 10—15 pCt. aus Orthoxylole bestehen.

Dieser Gehalt an Orthoxylole erklärt es, dass Fittig¹⁾ durch Oxydation des rohen Xylois eine schon nahe bei 100° schmelzende einbasische Säure erhielt. Ihr wesentlichster Bestandtheil, der freilich bei der wiederholten Behandlung mit Chromsäure zerstört werden musste, wird Orthotoluylsäure gewesen sein.

Ebenso glaube ich die bei 103° schmelzende „Xylylsäure“, welche Hirzel²⁾ aus seinem mit Xylole verunreinigten Theercumol gewann, nunmehr als Orthotoluylsäure deuten zu dürfen. Verwandte er für die weitere Oxydation durch Chromsäure unreine Antheile jener einbasischen Säure, so musste die beigemengte Paratoluylsäure „Insolin-säure“, d. h. Terephtalsäure, liefern, während die Orthotoluylsäure unter „ungemein heftiger“ Einwirkung zerstört wurde.

Für die praktische Gewinnung des Orthoxylois aus dem Theeröl bietet sich ein äusserst einfacher Weg in der vorgängigen Darstellung des so ausserordentlich leicht durch Krystallisation zu reinigenden orthoxyloischwefelsauren Natriums.

Die betreffenden Fractionen des gereinigten Theeröls werden mit gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt. Das Ungelöste verarbeitet

¹⁾ Annal. d. Ch. u. Ph. 153, S. 272.

²⁾ Chemisches Centralbl. 1866, S. 1053.

man in der in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise auf reines Paraxylol. Aus der entstandenen Lösung wird die überschüssige Schwefelsäure, wenn man das Sättigen mit Bariumcarbonat vermeiden will, durch eine geeignete Menge kohlensauren Kalks möglichst entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringem Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt und das Filtrat so weit eingedampft, dass beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von sulfonsaurem Natriumsalz stattfindet. Dieses wird stark ausgepresst und umkrystallisirt. Schon durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man es vollständig rein.

Sobald die nach weiterem Eindampfen der ersten rohen Mutterlauge erhaltenen Antheile des ausgeschiedenen Natriumsalzes nicht mehr schon beim ersten Umkrystallisiren deutliche Krystalle liefern, ist die abgepresste Mutterlauge vollständig frei von dem orthoxylolschwefelsauren Salz und bildet dann natürlich ein bequemes Material für die Gewinnung des reinen Metaxylols.

Es lassen sich also auf diesem Wege ohne erhebliche Mühe und Kosten alle drei Xylole im chemisch reinen Zustande und in beliebig grosser Menge aus dem Theeröl darstellen.

III. Vorläufige Notiz über Derivate der Xylole.

Die vorläufige Notiz von Witting und Post in dem mir soeben zugegangenen letzten Heft dieser Berichte zwingt mich leider, heute ebenfalls über eine unfertige Arbeit durch eine „vorläufige Notiz“ zu berichten.

Meine vorstehenden Mittheilungen beziehen sich auf Vorarbeiten zu einer umfangreicheren Untersuchung, mit der ich seit längerer Zeit beschäftigt bin und welche die Stellung der Seitenketten in einer Reihe von Tri- und Tetraderivaten des Benzols zu ermitteln bezweckt.

Als Ausgangspunkt hatte ich das Pseudocumol und die drei Xylole gewählt. Bei der Untersuchung des Theercumols, welche mir zu einer bequemen Methode für die Darstellung beliebiger Mengen Pseudocumols verhalf, machte ich nebenher die Wahrnehmung, dass das Metaxylol, womit das Theercumol verunreinigt war, beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei verschiedene, leicht trennbare Sulfonsäuren gebildet hatte, und durch diese Wahrnehmung sah ich mich veranlasst, zunächst das Studium der verschiedenen Xylolderivate in der bezeichneten Richtung wahrzunehmen.

Für die beiden noch nicht ganz reinen Metaxylolsulfamide gab ich ¹⁾ die Schmelzpunkte zu 130^o resp. 100—102^o an.

Mit dem ersten derselben ist nun offenbar das bei 132^o schmelzende Sulfamid von Witting und Post identisch.

¹⁾ Annal. d. Ch. u. Ph. 184, S. 188.

Die Verbindung, die mir damals selbstverständlich nur in sehr geringer Menge zu Gebote stand, habe ich später aus Xylol in völlig reinem Zustande dargestellt.

Dieses erste Metaxyloisulfamid bildet, aus heissem Weingeist krystallisirt, grosse, perlmutterglänzende Blätter; aus heissem Wasser scheidet es sich in sehr langen, spießigen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der völlig reinen Verbindung liegt noch höher, als Witting und Post ihn fanden, nämlich bei 137° .

Mein zweites Metaxyloisulfamid krystallisirt aus Wasser in biegsamen, flachen Nadeln, aus Alkohol in rosetteförmig vereinigten Nadeln oder in derberen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt, wenn es ganz rein ist, bei $95-96^{\circ}$.

Das von Witting und Post beschriebene zweite, bei 123° schmelzende Sulfamid ist mir nicht begegnet. Die dritte Sulfonsäure des Metaxylois wird nach meinen Wahrnehmungen beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure nicht gebildet. (Allerdings habe ich keine rauchende Schwefelsäure angewandt.) Das einzig mögliche Sulfamid des Paraxylois schmilzt nahe bei 148° , kann also nicht mit dem fraglichen Körper identisch sein. Das Orthoxylois endlich bildet beim Auflösen in Schwefelsäure nur eine der beiden möglichen Sulfonsäuren, nämlich diejenige, welcher die Stellung 1, 2, 4 zukommt, und das Amid dieser Orthoxyloisulfonsäure schmilzt bei 144° .

Die Vermuthung von Witting und Post, dass aus den Xyloisulfamiden nach der Limpricht'schen Methode durch Salzsäure die Sulfonsäuren regenerirt werden können, kann ich als eine richtige bezeichnen. Ich habe auf diese Weise die Sulfonsäuren dargestellt. Die für die Abscheidung der besonders schön krystallisirenden ersten Metaxyloisulfonsäure geeignete Temperatur ist z. B. die von $145-155^{\circ}$. Nahe über 160° findet bereits die Zersetzung der Sulfonsäuren, d. h. die Abscheidung von Kohlenwasserstoff, statt.

Ich bin augenblicklich noch damit beschäftigt, die Stellung der Sulfongruppe in den beiden Metaxyloisulfonsäuren zu ermitteln.

Von weiteren Derivaten habe ich zunächst die Xylenole in Angriff genommen, kann sie aber in diesem Augenblick noch nicht genau beschreiben.

Die Xylenole des Para- und des Orthoxylois, von denen ich bereits grössere Mengen in ganz reinem Zustand besitze, sind feste, schön krystallisirbare Körper. Das erstere schmilzt bei 74.5° und siedet bei $210-211^{\circ}$; für das letztere liegt der Schmelzpunkt bei 61° , der Siedepunkt zwischen 223 und 225° .

Rostock, den 17. Mai 1877.