

### 3. Oscar Jacobsen; Ueber Xylolsulfonsäuren und Xylenole.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist von mir gezeigt worden, dass das Metaxylyl beim Behandeln mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren liefert<sup>1)</sup>, und ferner, dass dasselbe im Theeröl nicht nur von Paraxylyl, sondern auch von Orthoxylyl begleitet wird<sup>2)</sup>. Man weiss also nunmehr, dass die zuerst von Beilstein und Wahlfors<sup>3)</sup> beschriebene „Xylolschwefelsäure“ ein Gemenge von nicht weniger als vier Isomeren gewesen ist.

Auf die Reindarstellung und Charakterisirung dieser vier isomeren Sulfonsäuren und auf die Bestimmung ihrer Constitution bezieht sich der erste Theil der vorliegenden Mittheilung.

Weiter habe ich dann die den verschiedenen Xylolsulfonsäuren entsprechenden Xylenole dargestellt, die hier nebst einer vorläufig geringen Anzahl von Derivaten in Kürze beschrieben werden.

Die Kenntniss ihrer Constitution bin ich jetzt beschäftigt, für die Entscheidung derstellungsfrage bei verschiedenen andern Tri- und Tetraderivaten des Benzols zu verwerthen und werde zunächst über die Constitution der Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren weitere Mittheilung folgen lassen.

#### Metaxylylsulfonsäuren.

Die Amide der beiden Metaxylylsulfonsäuren, durch welche ich zur Erkennung der letzteren geführt wurde, und die ich nunmehr zu ihrer Reindarstellung benutzt habe, begegneten mir zuerst als Nebenprodukte in nur geringer Menge bei der Trennung der im Theeröl enthaltenen Trimethylbenzole. Ich gab damals die Schmelzpunkte zu 130° und 100–102° an. Ihre vollständige Trennung namentlich die Reindarstellung des zweiten Amids durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, ist indess selbst bei grossen Mengen Materials eine recht mühsame Operation, so dass ich jene ersten Angaben später als ungenau bezeichnen und den Schmelzpunkt des ersten Amids zu 137°, den des zweiten zu 95–96° angeben musste<sup>4)</sup>.

Diese letzteren Schmelzpunkte kann ich jetzt nach wiederholter Darstellung erheblicher Quantitäten der Amide nur bestätigen.

Das inzwischen von Wittig und Post beschriebene, bei 123° schmelzende Amid existirt nicht. Auch wenn man Metaxylyl mit rauchender austatt mit gewöhnlicher Schwefelsäure behandelt, wird,

<sup>1)</sup> Annal. 184, 188.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1010.

<sup>3)</sup> Annal. 133, 38.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 1015.

wie ich mich jetzt eigens überzeugt habe, die dritte der möglichen Sulfonsäuren nicht gebildet.

In weitaus überwiegender Menge entsteht immer diejenige Sulfonsäure, welche das bei  $137^{\circ}$  schmelzende Amid liefert. Die Menge der zweiten Sulfonsäure wird anscheinend relativ etwas grösser, wenn man die Schwefelsäure unter Vermeidung stärkeren Erwärmens auf das Xylol einwirken lässt.

Um jeden Zweifel an der Abstammung beider Sulfonsäuren vom Metaxylol zu begegnen, habe ich den Kohlenwasserstoff in grösserer Menge einerseits aus dem ganz constant bei  $137^{\circ}$  schmelzenden, andererseits aus dem bei  $95\text{--}96^{\circ}$  schmelzenden Amid durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden. Durch Behandlung des so aus jedem Amid erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure entstanden wieder die beiden Metaxylolsulfonsäuren neben einander, d. h. es wurde in jedem Falle weit überwiegend das erste, daneben in geringerer Menge das zweite Amid erhalten.

#### 1, 3, 4 Metaxylolsulfonsäure.

Das bei  $137^{\circ}$  schmelzende Amid wurde einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf  $145\text{--}150^{\circ}$  erhitzt, der Röhreninhalt durch Abdampfen und langes Erhitzen in flachen Schalen von Salzsäure befreit, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung des entstandenen Ammoniaksalzes von unverändert gebliebenem Amid abfiltrirt und durch Kochen mit Barytwasser zersetzt.

Das krystallisirte Bariumsalz diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Derivate dieser Sulfonsäure.

Bestimmung der Constitution. Das Kaliumsalz wurde mit Cyankalium allmählig sehr stark erhitzt. Der ölige Theil des Destillats erstarrte in der Kälte nur sehr unvollständig, so dass ich von weiterer Reinigung absah und ihn direct mit concentrirter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  erhitzte. Der Inhalt der Röhren wurde mit kohlenurem Natrium übersättigt, die wässrige Lösung von öligen Beimengungen abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure im Dampfströme destillirt.

Ein anderer Theil des Kaliumsalzes wurde mit der anderthalbfachen Menge ameisenurem Natrium geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine flockig krystallinische Säure gefällt wurde. Das Ganze wurde dann im Dampfströme destillirt.

Die mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Säure, welche nach jeder dieser beiden Methoden, und zwar bei Weitem am reichlichsten nach der letzteren, erhalten wurde, krystallisirte aus heissem Alkohol in sehr schönen, langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $125$  bis  $126^{\circ}$  lag.

Dass diese Säure, wie hiernach schon zu vermuthen stand, Xylylsäure war, bestätigte ich einerseits durch die Vergleichung des schön krystallisirenden Calciumsalzes, für welches die Analyse die Formel  $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$  ergab, mit dem aus Pseudocumol gewonnenen xylylsauren Calcium, andererseits durch die beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Kaliumpermanganatlösung sehr glatt verlaufende weitere Oxydation der Säure zu Xylidinsäure. Die letztere wurde schliesslich in das charakteristische, in der Hitze fast unlösliche Zinksalz verwandelt.

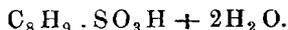
Damit ist für die bei der Behandlung von Metaxylyl mit Schwefelsäure in überwiegender Menge entstehende Sulfonsäure, deren Amid bei  $137^\circ$  schmilzt, mit Sicherheit die Stellung 1, 3, 4 ermittelt <sup>1)</sup>.

Diese Metaxylylschwefelsäure scheidet sich aus ihrer im Vacuum verdunstenden wässrigen Lösung in wasserhaltigen Krystallen aus, und zwar krystallisirt sie besonders leicht, wenn durch Anwesenheit freier Schwefelsäure ihre Löslichkeit vermindert wird.

Mit Benutzung dieser Krystallisationsfähigkeit lässt sich die Säure nun auch ohne vorgängige Darstellung ihres Amids im völlig reinen Zustande gewinnen. Sie krystallisirt direct aus der Lösung des Metaxylyls in Schwefelsäure, wenn dieser Lösung eine geeignete Menge Wasser zugesetzt wird. Die durch Absaugen von der Mutterlauge befreiten Krystalle, zweimal aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, lieferten ausschliesslich das bei  $137^\circ$  schmelzende Amid.

Sehr zweckmässig ferner bedient man sich dieser ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit der ersten Sulfonsäure zur practischen Gewinnung chemisch reinen Metaxylyls aus dem Theerxylyl, indem man aus dem rohen metaxylylschwefelsauren Natrium <sup>2)</sup> durch Destillation mit Schwefelsäure (10 Thl. Salz, 5 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) den Kohlenwasserstoff abscheidet, letzteren wieder in Schwefelsäure löst und die dabei hauptsächlich entstehende erste Sulfonsäure durch Umkrystallisiren reinigt.

Die Analyse der schön krystallisirten Säure führte unter Abrechnung des unvermeidlichen Gehalts an Schwefelsäure zu der Formel



Die Säure bildet gewöhnlich grosse Blätter oder lange, flache Prismen. Aus einer langsam erkaltenden, schwefelsäurehaltigen Lösung von mehreren Kilogrammen der Säure entstanden auch vollständiger ausgebildete, derbe, prismatische Krystalle von  $2-2\frac{1}{2}$  Cm. Durchmesser.

<sup>1)</sup> Dies steht zufällig in geradem Widerspruch zu der vermeintlichen Beweisführung von Iles und Ira Remsen (diese Berichte X, 1042), dass der Säure des niedriger schmelzenden Amids die Stellung 1, 3, 4 und der des höher schmelzenden danach wahrscheinlich die Stellung 1, 3, 5 zukomme.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1014.

**Bariumsalz**  $(C_8H_6 \cdot SO_3)_2Ba$ . Eine concentrirte, heisse Lösung des Salzes erstarrt in der Kälte zu einer aus kleinen, rhombischen Blättchen bestehenden, lockeren Krystallmasse. Bei langsamerer Ausscheidung aus verdünnterer Lösung bilden sich am Boden des Gefässes grosse, halbkugelige Gruppen dieser Blättchen. In niedriger Temperatur erhält man das Salz aus seiner völlig reinen Lösung auch mitunter in höchst eigenthümlichen, linsenförmigen, harten, durchscheinenden, strahlig krystallinischen Körpern, die auf den ersten Blick für einzelne, rundflächige Krystallindividuen gehalten werden können. In allen Formen ist das Salz nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

Das Natriumsalz,  $C_8H_9 \cdot SO_3Na$ , wird aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung in kleinen Krystallschuppen erhalten. Aus Alkohol, worin es weniger leicht löslich ist, krystallisirt es in Rosetten grösserer, silberglänzender Blätter.

Das Zinksalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_3Zn + 9H_2O$ , ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber gut und bildet entweder sternförmig gruppirte Nadeln, oder, nach langsamer Ausscheidung, einzelne lange, rhombische Prismen, die schon in mässiger Wärme verwittern.

Das Kupfersalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$ , krystallisirt sehr schön in grossen, hellbraunen, rhombischen Tafeln<sup>1)</sup>.

Das Säurechlorid  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ , durch Zusammenreiben des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Waschen mit Wasser erhalten, erstarrt in der Kälte zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse oder bildet, bei nur theilweisem Erstarren der noch nicht völlig reinen Verbindung, einzelne grosse, prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei  $34^0$ .

Aus diesem schön krystallisirten Chlorid wurde mit Ammoniak wieder das Amid hergestellt, um dessen Schmelzpunkt zu constatiren. Er wurde auch hier bei genau  $137^0$  gefunden.

Die entsprechende Metaxylolsulfonsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_2H$ , ist fest. Sie bildet eine krystallinische Masse, die nahe über  $50^0$  schmilzt. Ihr Kupfersalz krystallisirt gut in ziemlich grossen, zu Rosetten vereinigten, gelbgrünen, rhombischen Blättern.

#### 1, 2, 3 Metaxylolsulfonsäure.

Das zweite, bei  $95-96^0$  schmelzende Metaxylolsulfamid wurde wie das erste durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (und zwar hier auf  $140$  bis höchstens  $142^0$ ) in Ammoniaksalz verwandelt und aus diesem das Bariumsalz hergestellt.

Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium erhielt ich ein Destillat, aus dessen öligem Theil durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $180^0$  wieder eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstand.

<sup>1)</sup> Die letzteren drei Salze wurden von E. Weinberg untersucht.

War das Amid noch nicht ganz vollständig gereinigt, so lag der Schmelzpunkt dieser Säure zwischen 110 und 120° und dieselbe bestand zum grossen Theil aus Xylylsäure. Das völlig reine Amid hingegen lieferte eine schon bei etwa 100° schmelzende Säure, aber nur in auffallend geringer Menge.

- Bessere Ausbeute lieferte die Schmelzung des sulfonsauren Kaliumsalzes mit Natriumformiat.

Die Säure wurde aus der warmen concentrirten Lösung ihres Natriumsalzes durch Salzsäure in kurzen Nadeln ausgeschieden, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zwischen 97 und 99° constant blieb.

In Wasser löste sich die Säure reichlicher, als die Xylylsäure und die Mesitylensäure. Bei der immerhin geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, habe ich darauf verzichtet, durch die Analyse die gleiche Zusammensetzung mit den letzteren Säuren zu constatiren und vielmehr vorgezogen, die neue Säure mit überschüssigem Kalk zu destilliren, um ihren Zusammenhang mit dem Metaxylole ausser Zweifel zu stellen.

In der That erwies sich der entstehende Kohlenwasserstoff als Metaxylole. Sein Trinitroderivat schmolz zwischen 172 und 175°.

Von einer schwerer als Xylylsäure schmelzenden Säure (Mesitylensäure) entstand niemals die geringste Spur.

Die bei 97—99° schmelzende Säure muss also die bisher unbekannte dritte der drei isomeren Monocarbonsäuren sein, welche durch Abspaltung der Carboxylgruppe Metaxylole liefern, d. h. es muss, wenn die Stellung ihrer Seitenketten mit 1, 2, 3 bezeichnet wird, die Carboxylgruppe sich in 2 befinden. Dieselbe Stellung kommt also auch der Sulfongruppe in der zweiten Metaxylole sulfonsäure zu.

Diese Sulfonsäure selbst habe ich im krystallisirten Zustande nicht dargestellt. Beim Krystallisiren der ersten Metaxylole sulfonsäuren bleibt sie in den Mutterlaugen, sodass diese letzteren zweckmässig als Material für die Gewinnung des bei 95—96° schmelzenden Amids benutzt werden.

Die Salze sind im Allgemeinen leichter löslich und weniger gut krystallisirbar, als die der ersten Sulfonsäure.

Das Bariumsalz bildet mikroskopische, sternförmig vereinigte Nadeln. Es ist wasserfrei.

Das Kaliumsalz, ebenfalls wasserfrei, scheidet sich beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung in kleinen, seideglänzenden Schuppen aus.

Das Kupfersalz krystallisirt besser, und zwar in wasserhaltigen, hellbraunen Nadeln.

Das Säurechlorid erhielt ich als eine bei 0° sehr dickflüssige, aber nicht erstarrende, ölige Flüssigkeit, die mit Ammoniak wieder das bei 95—96° schmelzende Amid lieferte.

#### Paraxyloisulfonsäure.

Die Paraxyloisulfonsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_3H + 2H_2O$ , bildet, aus ihrer schwefelhaltigen warmen Lösung ausgeschieden, je nach deren Concentration entweder eine grossblättrige Krystallmasse, oder einzelne, sehr lange, flache Prismen. Da sie aus einem Gemenge mit nicht zu grossen Mengen der Orthoxylo- und Metaxyloisulfonsäuren zuerst herauskrystallisirt, lässt ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit sich für die Reinigung des Paraxylois im Grossen benutzen.

Von ihren Salzen habe ich das schwerlösliche Bariumsalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2$ , und das sehr schön krystallisirende Natriumsalz,  $C_8H_9 \cdot SO_3Na + H_2O$ , schon früher beschrieben<sup>1)</sup>.

Paraxyloisulfochlorid,  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ , krystallisirt namentlich beim theilweisen Erstarren der noch nicht völlig reinen Verbindung in sehr grossen, flachen Prismen. Der Schmelzpunkt des reinen Chlorids liegt bei 24—26°.

Paraxyloisulfamid,  $C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , schmilzt bei 147—148°. Es ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heissem Wasser, woraus es in prächtigen, langen Nadeln krystallisirt.

Folgende Derivate der Paraxyloisulfonsäure sind noch von B. Pfotenhauer dargestellt worden:

Das Kaliumsalz,  $C_8H_9 \cdot SO_3K + H_2O$ . Schön seidenglänzende, zu grossen Gruppen vereinigte, flache Nadeln; in trockner Luft verwitternd.

Das Kupfersalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Cu + 8H_2O$ . Sehr grosse, hellblaue, tricline Prismen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft verwittern.

Das Zinksalz,  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Zn + 10H_2O$ . Ebenfalls sehr gut krystallisirend, und zwar in langen, feinen, ziemlich leicht verwitternden Nadeln.

Paraxyloisulfinsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_2H$ . Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, viel schwerer in Wasser, woraus sie in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 84—85°.

#### 1, 2, 4 Orthoxyloisulfonsäure.

Beim Auflösen von Orthoxylois in Schwefelsäure bildet sich immer nur eine einzige Sulfonsäure. Schon bei der Darstellung der krystallisirten Säure selbst, oder eines ihrer ebenfalls prachtvoll krystallisirenden Salze bleibt darüber kein Zweifel. Es bilden sich in jedem Falle bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1009.

zum letzten Tropfen der Lösungen dieselben Krystalle. Um die Stellung der Sulfongruppe zu ermitteln, wurde wieder das Kaliumsalz einerseits mit Cyankalium, andererseits mit Ameisensäurem Natrium geschmolzen. Sowohl die durch Salzsäure aus dem Nitril gewonnene, wie die aus der letzteren Schmelze erhaltene flüchtige Säure erwies sich als reine Paraxylylsäure. Sie wurde als solche erkannt an dem Schmelzpunkt ( $163^{\circ}$ ), ferner durch Vergleichung der Calciumsalze, endlich durch weitere Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zu Xylidinsäure und Darstellung des xylidinsäuren Zinks.

Die Orthoxylolsulfonsäure,  $C_8H_9 \cdot SO_3H + 2H_2O$ , übertrifft an Krystallisationsfähigkeit noch ihre Isomeren. Das Orthoxylol wird beim Schütteln mit dem gleichen Volumen mässig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure leicht gelöst. Zieht diese Lösung aus der Luft Feuchtigkeit an, oder setzt man die gerade ausreichende Menge Wasser zu, so erstarrt das Ganze zu einer grossstrahligen, harten Krystallmasse. Aus etwas verdünnter, schwefelsäurehaltiger Lösung krystallisiert die wasserhaltige Sulfonsäure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln oder in derberen, flachen Prismen mit dachförmig zugeschärften Enden. Man erhält diese Prismen leicht in einer Länge von 10—20 Cm.

Das Bariumsalz  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ ,

das Natriumsalz  $C_8H_9 \cdot SO_3Na + 5H_2O$ ,

das Orthoxylolsulfochlorid  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$  (Schmpkt.  $51-52^{\circ}$ ),

das Orthoxylolsulfamid  $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$  (Schmpkt.  $144^{\circ}$ ) und

die Orthoxylolsulfinsäure  $C_8H_9 \cdot SO_2H$  (Schmpkt.  $83^{\circ}$ )

habe ich bereits bei Angabe der Darstellung des Orthoxylols aus Theeröl als ausnahmslos sehr schön krystallisierende Verbindungen beschrieben.

### Xylenole.

Aus dem Gemenge der aus Theerxylyl erhaltenen sulfonsäuren Kaliumsalze wurde durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zuerst von Wroblewsky Xylenol gewonnen, und zwar als eine bei  $214.2^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Fast gleichzeitig stellte Wurtz auf demselben Wege zwei verschiedene Xylenole dar und beschrieb das erste als eine feste, bei  $75^{\circ}$  schmelzende, bei  $213.5^{\circ}$  siedende Substanz, das zweite als eine bei  $211.5^{\circ}$  siedende, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit.

Aus vermeintlich reinem Metaxylyl ist dann in neuerer Zeit von Lako ein flüssiges Xylenol von dem Siedepunkt  $206.5-208.5^{\circ}$  dargestellt worden. Endlich glauben Armstrong und Gaskell durch Trennung zweier metaxylenolschwefelsaurer Bariumsalze ein festes und ein flüssiges Metaxylylenol dargestellt zu haben und erklären das erstere für identisch mit dem von Wurtz erhaltenen festen Xylenol.

Ich bin jetzt von den einzelnen reinen, ihrer Constitution nach nunmehr bekannten Xylolsulfonsäuren ausgegangen, um die ihnen entsprechenden vier Xylenole zu erhalten.

Die Bereitungsweise war in allen Fällen dieselbe. Das betreffende Kaliumsalz wurde mit etwa der doppelten Menge Kaliumhydroxyd in einer grossen Silberschale über freier Flamme unter beständigem Umrühren geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlsaurem Natrium behandelt, um die immer in geringer Menge entstehenden Oxytoluylsäuren zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation aus dem Wasserbad von Aether befreit, worauf in höherer Temperatur das Xylenol seinerseits überdestillirt wurde.

Die Ausbeute war in allen Fällen eine sehr befriedigende. Temperaturmessungen oder sonstige besondere Vorsichtsmassregeln waren nicht erforderlich. Bei einigen Operationen wurde mehr als drei Viertel der theoretischen Ausbeute erhalten.

### 1, 3, 4 Metaxylenol.

Dieses Xylenol ist von denjenigen, welche den vier beschriebenen Sulfonsäuren entsprechen, das einzige flüssige.

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Bei  $-20^{\circ}$  ist es sehr dickflüssig, ohne aber selbst nach längerer Zeit zu erstarren. Es siedet ganz constant bei  $211.5^{\circ}$ . (Barometerstand: 766 Mm. Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Siedepunktbestimmungen, ganz im Dampf.) Das spec. Gewicht fand ich bei  $0^{\circ} = 1.0362$ .

Die Eigenschaften dieses reinen Metaxylenols stimmen also sehr genau mit denen des schon von Wurtz dargestellten flüssigen Xylenols überein, während Wroblewsky  $214.2^{\circ}$  und Lako  $206.5-208.5^{\circ}$  als Siedepunkt angiebt.

Mit Alkohol und Aether ist das Xylenol in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser nur sehr wenig löslich.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne, rein blaue Färbung, die freilich wegen der grossen Verdünnung jener Lösung nicht sehr intensiv ist. In alkoholischer Lösung färbt sich das Xylenol mit Eisenchlorid prachtvoll dunkelgrün. Diese rein grüne Färbung geht durch reichlichen Wasserzusatz in Blau über, und umgekehrt wird die rein blaue Färbung der ersteren Lösung durch etwas Alkohol in eine nur schwach grünliche verwandelt.

Ich füge hinzu, dass die drei übrigen Xylenole mit Eisenoxydsalzen überhaupt keine auffallende Färbung geben.

Die Natriumverbindung des flüssigen Metaxylenols,  $C_8H_9ONa$ , ist nicht nur in Wasser, sondern auch in concentrirter Natronlauge leicht löslich und unterscheidet sich dadurch von den später zu beschreibenden Isomeren.

Das Monobromxylenol,  $C_8H_8Br.OH$ , durch Bromirung in essigsaurer Lösung hergestellt, ist eine farblose, ölige, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit.

Das Dibromxylenol,  $C_8H_7Br_2.OH$ , wird aus seiner alkoholischen Lösung durch tropfenweise hinzugesetztes Wasser in langen, feinen, farblosen Nadeln ausgeschieden. Es schmilzt bei  $73^{\circ}$ .

Das Tribromxylenol,  $C_8H_6Br_3.OH$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, vollständig farblosen Nadeln, die bei  $179^{\circ}$  schmelzen.

Wird das flüssige Metaxylenol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt, so bilden sich unter mässiger Selbsterwärmung zwei Sulfonsäuren. Nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Brei dieser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden wasserfreien Säuren.

Nach Zusatz einer geeigneten Menge Wasser scheidet sich aus der wieder erkaltenden Lösung vorwiegend die eine der Sulfonsäuren in wasserhaltigen, rhombischen Blättern aus. Weit leichter indess, als auf diesem Wege, lassen sich die beiden Sulfonsäuren in Form ihrer Bariumsalze vollständig von einander trennen.

Das Bariumsalz,  $(C_8H_8.OH.SO_3)_2Ba$ , welches der ersten, in rhombischen Blättern sich ausscheidenden Xylenolsulfonsäure angehört, krystallisirt vor dem Bariumsalz der zweiten Sulfonsäure aus der wässrigen Lösung heraus. Es bildet rechtwinklige Blättchen oder derbere, rechtwinklige Tafeln, welche oft wie unregelmässig ausgebildete Würfel erscheinen. Das Salz ist wasserfrei. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heissem sehr viel leichter. Das entsprechende Kaliumsalz, ebenfalls wasserfrei, erhielt ich in schönen baumförmigen Gruppen farbloser Krystallblätter. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

Das Natriumsalz krystallisirt, ebenfalls ohne Krystallwasser, sehr schön in grossen Tafeln.

Das Bariumsalz der zweiten Sulfonsäure scheidet sich aus den Mutterlaugen des ersten während des Verdampfens als kaum krystallinische Kruste an der Oberfläche ab. Es besteht aus mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit nimmt in der Hitze viel weniger zu, als die des ersten Bariumsalzes.

Das Natriumsalz der zweiten Sulfonsäure,  $C_8H_8.OH.SO_3Na + 4H_2O$ , bildet beim Erkalten seiner concentrirten Lösung eine sehr grossblättrige Krystallmasse.

Essigsäure-Metaxylenol,  $C_8H_9.O.C_2H_3O$ , ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von schwachem, nicht phenolartigem, sondern etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch. Es siedet bei  $226^{\circ}$  (bei 760 Mm. Druck).

Der Metaxylenol-Methyläther,  $C_8H_9.OCH_3$ , ist ebenfalls eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei  $192^{\circ}$

siedet und einen nur sehr schwachen, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Unter Abkühlung mit überschüssigem Brom behandelt giebt dieser Methyläther ein Tribromderivat,  $C_8H_6Br_3 \cdot OCH_3$ , welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten in grossen, farblosen, flachen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $120^{\circ}$ .

### 1, 2, 3 Metaxylenol.

Das Kaliumsalz der zweiten Metaxyloisulfonsäure giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein festes Xylenol, welches mit dem ebenfalls festen Paraxylenol eine merkwürdig grosse Aehnlichkeit besitzt. Es schmilzt bei  $74.5^{\circ}$  und siedet, wie das flüssige Metaxylenol, bei  $211—212^{\circ}$ . Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht es theilweise in Form von Oeltropfen über, die in der Vorlage sofort krystallinisch erstarren, theils krystallisirt es aus dem erkaltenden wässrigen Theil des Destillats in seidenglänzenden Krystallblättchen oder bei langsamer Ausscheidung in langen, flachen Nadeln heraus, da es von Wasser in der Wärme erheblich gelöst wird.

Mit überschüssigem Brom bildet das feste Metaxylenol das Tribromderivat, welches aus heissem Alkohol in langen, hellgelben, bei  $175^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von deren Bariumsalzen nur eines deutlich krystallisirbar ist.

Bei der unerwartet grossen Schwierigkeit, das bei  $95—96^{\circ}$  schmelzende Metaxyloisulfamid in grossen Mengen und in vollständig reinem Zustande zu gewinnen, habe ich von dem festen Metaxylenol bisher nur verhältnissmässig geringe Quantitäten zur Untersuchung seiner Derivate verwenden können. Ich werde versuchen, das feste Metaxylenol auf einem andern Wege bequemer zu gewinnen, bevor ich über dasselbe eingehendere Mittheilung mache.

### Paraxylenol.

Wird die kaltgehaltene Lösung der aus paraxyloischwefelsaurem Natron und Kaliumhydroxyd erhaltenen Schmelze allmählig mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich dies Xylenol sofort in fester, krystallinischer Form aus, so dass es direct abfiltrirt und auf porösen Thonplatten getrocknet werden kann. Um indess spurweise beige-mengte Oxytoluylsäure zu entfernen, ist das Paraxylenol noch in ätherischer Lösung mit kohlensaurem Natrium zu behandeln und schliesslich zu destilliren.

Es geht ohne weitere Reinigung bis zum letzten Tropfen zwischen  $211$  und  $213^{\circ}$  über und erstarrt zu einer schön krystallinischen, phenol-artig riechenden Masse.

Schon nahe über dem Schmelzpunkt verdampft das Paraxylenol lebhaft und sublimirt als eine aus sehr zarten Nadeln bestehende, lockre Krystallmasse. Mit Wasserdämpfen wird es ebenfalls sehr leicht verflüchtigt und scheidet sich zum Theil als ein nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Oel, zum Theil während des völligen Erkalten in grossen, flachen Nadeln aus dem Destillat aus.

In letzterer Form erhält man es am schönsten krystallisirt aus der mit etwas Alkohol versetzten, heissen, wässrigen Lösung.

Den Schmelzpunkt der reinen Krystalle fand ich bei  $74.5^{\circ}$ , den Siedepunkt bei  $211.5^{\circ}$  (Barometerstand 762 Mm.).

Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung nicht gefärbt.

Aus dem Gemisch der Xylenole, wie es aus rohem xylolschwefelsauren Salz erhalten wird, krystallisirt in starker Kälte das Paraxylenol fast vollständig heraus. Es ist dann zwar zunächst noch von Orthoxylenol und dem festen Metaxylenol begleitet; da aber wenigstens das erstere beim Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung grösstentheils in der Mutterlauge bleibt, so war das von Wurtz auf diese Weise dargestellte feste Xylenol jedenfalls nahezu reines Paraxylenol.

Paraxylenolnatrium,  $C_8H_9 \cdot ONa$ , ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich. Es scheidet sich in grossen, schönen Krystallblättern aus, wenn man das Paraxylenol in heisser Natronlauge löst und die Lösung langsam erkalten lässt.

Monobromparaxylenol,  $C_8H_8Br \cdot OH$ , durch Bromirung in Essigsäurelösung, Fällung durch Wasser und Krystallisation aus verdünntem Weingeist dargestellt, bildet eine lockre, farblose, aus langen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Es schmilzt bei  $87^{\circ}$ .

Tribromparaxylenol,  $C_8H_6Br_3 \cdot OH$ , entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu abgekühltem Paraxylenol und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, intensiv goldgelben Nadeln, die bei  $175^{\circ}$  schmelzen.

Beim Auflösen des Paraxylenols in mässig erwärmter Schwefelsäure bildet sich nur eine einzige Sulfonsäure. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser in krystallwasserhaltigen Blättern aus.

Paraxylenolsulfonsaures Barium,  $(C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba$ , erhält man beim Erkalten seiner concentrirten Lösung in mikroskopischen, zu sternförmigen oder grösseren warzenförmigen Gruppen vereinigten Nadeln. Es ist wasserfrei. Bei  $115^{\circ}$  beginnt es, sich zu zersetzen.

Das Natriumsalz,  $C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3Na + 5H_2O$ , krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von ungefähr  $86.5^{\circ}$ . An trockner Luft verwittert es schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Essigsäure-Paraxylenol,  $C_8H_9 \cdot OC_2H_3O$ , bildet eine farblose, auch bei  $-20^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem, etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch. Spec. Gew.: 1.0264 bei  $15^\circ$ . Siedep.:  $237^\circ$  (bei 768 Mm. Druck).

Paraxylenol-Methyläther,  $C_8H_9 \cdot OCH_3$ , ist eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende, ölige Flüssigkeit von nur sehr schwachem, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch. Er siedet bei  $194^\circ$  (Barometerstand 772 Mm.).

### 1, 2, 4 Orthoxylenol.

Wird das aus völlig reinem orthoxyloischwefelsaurem Natrium gewonnene Orthoxylenol mit Wasserdämpfen destillirt, so erstarren die zunächst aus dem Destillat sich ausscheidenden öligen Tropfen bald, wenn auch langsamer als das Paraxylenol, zu einer weichen, krystallinischen Masse. Ein anderer Theil des Orthoxylenols krystallisirt beim vollständigen Erkalten aus der wässrigen Flüssigkeit in sehr langen Nadeln.

In compacten Krystallen erhält man das Orthoxylenol aus seiner Lösung in sehr verdünntem (8—10 procentigem) Weingeist.

Eine solche in mässiger Wärme gesättigte Lösung wird beim Abkühlen zunächst milchig getrübt, und es scheidet sich das Xylenol bald grösstentheils in Oeltropfen, die lange flüssig bleiben können, an der Oberfläche ab. Allmählig aber entstehen am Boden deutliche Krystalle, die zu erheblicher Grösse anwachsen können. Es sind rhombische Octaëder von gewöhnlich sehr vollständiger, wenn auch meistens unregelmässiger Ausbildung.

Ich habe sie von fast einem Centimeter Durchmesser erhalten.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $61^\circ$ , der Siedepunkt bei  $225^\circ$  (Barometerstand 757 Mm.).

Orthoxylenolnatrium,  $C_8H_9 \cdot ONa$ , ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr grossen, flachen, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Tribromorthoxylenol,  $C_8H_6Br_3 \cdot OH$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in wollig verfilzten, feinen, schneeweissen Nadeln, die bei  $169^\circ$  schmelzen.

Mit Schwefelsäure giebt das Orthoxylenol nur eine einzige Sulfonsäure.

Das Bariumsalz,  $(C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba$ , ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung oder beim langsamen Verdunsten scheidet es sich in harten, warzigen Krusten oder in einzelnen, halbkugeligen Warzen aus, welche aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehen.

Das Natriumsalz,  $C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3Na$ , krystallisirt, ebenfalls wasserfrei, in sehr schönen, langen flachen Prismen oder, bei schnellerer Ausscheidung, in kleinen Krystallblättern, die dann meistens zu grossen, halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind.

Das Kupfersalz und das sehr leicht lösliche Zinksalz der Orthoxylenolschwefelsäure sind ebenfalls sehr gut krystallisirbar.

Mit Eisenchlorid geben die Salze aller beschriebenen Xylenolsulfonsäuren eine intensiv violettblaue Färbung.

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden alle Xylenole oxydirt. Es entstehen Oxytoluylsäuren und Oxyptalsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen lassen. Ueber die Constitution und die Eigenschaften dieser Säuren werde ich binnen Kurzem berichten können.

#### 4. Aug. Reuter: Ueber das Pseudocumenol und über die Constitution der Pseudocumolsulfonsäure, des Durols u. s. w.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Rostock.)

(Eingegangen am 29. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In genau derselben Weise, wie nach der vorhergehenden Mittheilung die verschiedenen Xylenole gewonnen wurden, habe ich aus dem Kaliumsalz der Pseudocumolsulfonsäure das entsprechende Hydroxylderivat, das Pseudocumenol, dargestellt.

Bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt auch hier die Oxydation zunächst einer Methylgruppe des Phenols ein, so dass eine Oxyxylylsäure entsteht. Die Constitution dieser Oxyssäure liess sich dadurch ermitteln, dass dieselbe zu einem der nunmehr ihrer Constitution nach bekannten Xylenole in Beziehung gesetzt wurde.

Aus der Pseudocumolsulfonsäure, über welche damit ebenfalls Aufschluss gegeben war, liess sich dann die entsprechende Trimethylmonocarbonsäure darstellen und mit der Cumylsäure aus Durol vergleichen, so dass auch auf die Constitution des letzteren weiter geschlossen werden konnte.

Das Pseudocumenol,  $C_9H_{11} \cdot OH$ , lässt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigen und erstarrt grösstentheils schon im Kühlrohr zu einer weissen, krystallinischen, phenolartig riechenden Masse. Für sich nochmals destillirt, fällt es die Vorlage als lockere, aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Es schmilzt, wie das Mesitol, bei  $69^\circ$ , siedet aber erst bei  $240^\circ$ . In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt.

Monobrompseudocumenol,  $C_9H_{10}Br \cdot OH$ , entsteht durch vorsichtiges Bromiren des Phenols in essigsaurer Lösung. Es krystallisirt