

Krystallblättchen ausscheidet. In ähnlicher Weise erhält man das Cadmium- und das Silbersalz in deutlichen Krystallblättchen.

Die durch Quecksilberchlorid entstehende weisse Fällung ist amorph, in viel Wasser, namentlich in der Hitze, ebenfalls löslich. Mangansalze geben nur bei grosser Concentration der Lösungen einen Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten grosse, blättrige Krystalle bildet. Kupfersalze bewirken eine flockige, apfelgrüne, in viel Wasser lösliche Fällung. Beim Kochen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus.

Beim Erhitzen der Isooxycuminsäure tritt zwischen 235 und 238° die Erscheinung des Siedens ein; die Säure zersetzt sich aber dabei zum grossen Theil in Kohlensäure und das entsprechende Phenol.

Von gewöhnlicher concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 170—175° noch nicht angegriffen, leicht aber bei 190°.

Das dabei entstehende Metapropylhydroxybenzol bildet zunächst eine farblose Flüssigkeit. Seinen Siedepunkt fand ich bei 228° (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

In Wasser ist es nur spurweise löslich. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch dies Reagens grün gefärbt. Bei starker Abkühlung erstarrte das Phenol zu einer langfasrig krystallinischen Masse. Dieselbe wurde auf einer porösen Thonplatte ausgesogen und noch einmal umgeschmolzen, worauf der Schmelzpunkt der Krystalle bei + 26° gefunden wurde.

Durch Bromirung des Phenols erhielt ich nur flüssige Produkte.

Beim Lösen in Schwefelsäure scheint nur eine Sulfonsäure zu entstehen.

Das Bariumsalz derselben scheidet sich aus der concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen, harten Krusten aus; das Natriumsalz krystallisirt sehr schön in grossen Blättern.

Eisenchlorid färbt die Lösungen dieser Salze violettroth.

263. E. Weinberg: Ueber eine gebromte α -Metaxyloisulfonsäure.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu einem Monobromderivat der 1, 3, 4 Metaxyloisulfonsäure zu gelangen, wurde zunächst die Bromirung einer kalten, concentrirten wässrigen Lösung der krystallisirten Sulfonsäure selbst versucht. Die Einwirkung des Broms verlief aber hierbei nicht in der gewünschten Weise. Es wurde Schwefelsäure gebildet und Tribromxyloisulfonsäure gebildet, neben welchem nur sehr wenig Monobromsulfonsäure entstand.

Etwas günstiger gestaltete sich das Resultat bei Anwendung einer Lösung von dem sulfonsauren Natriumsalz, aber auch hier entstanden noch in sehr erheblicher Menge Bromsubstitutionsprodukte des Xylols selber, namentlich Dibromxylole.

Als dagegen eine verdünnte Lösung des α -metaxyloleulfonsauren Bariums in der Kälte allmählig mit der entsprechenden Menge Brom versetzt wurde, war die Menge des nach einiger Zeit sich ausscheidenden Niederschlags (von schwefelsaurem Barium, Mono- und Dibromxylole) verhältnissmässig gering, und die filtrirte Lösung lieferte nach dem Eindampfen ein bromirtes Bariumsalz.

Dieses Monobrom- α -metaxyloleulfonsaures Baryum — $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet zarte, schuppenförmige Krystalle und ist in Wasser viel weniger leicht löslich, als das entsprechende nicht bromirte Salz.

Bei der Analyse wurden 23.28 pCt. Brom und 19.93 pCt. Barium gefunden. (Die Formel verlangt 23.43 und 20.06 pCt.)

Das Natriumsalz — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3Na + H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt in warzenförmig gruppirten, kleinen Nadeln.

Das Ammoniaksalz bildet büschelförmig vereinigte, seidenglänzende, lange Nadeln, die ebenfalls leicht löslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das Zinksalz — $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Zn + 9H_2O$ — krystallisirt sehr gut in langen, rhombischen Prismen.

Das Kupfersalz $(C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3)_2Cu + 7H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, grünlich weissen Schuppen.

Aus dem entwässerten Natriumsalz wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid, Ausziehen mit Aether u. s. w. das

Säurechlorid — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2Cl$ dargestellt. Dasselbe krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, wasserhellen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 61° . In Wasser ist das Chlorid nicht, in Alkohol ziemlich wenig löslich.

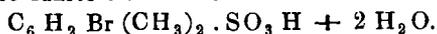
Das Monobrom- α -Metaxyloleulfamid — $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2.NH_2$ — durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dicken, rhombischen Prismen, welche bei 194° schmelzen. In Aether ist es leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Aus der heissen, wässrigen Lösung wird es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ausgeschieden.

Als zweiter Weg zur Gewinnung einer Monobromsulfonsäure des Metaxylole wurde nun die Behandlung des Monobrom-Metaxylole mit Schwefelsäure gewählt.

Das Monobromxylole (bei $205 - 208^{\circ}$ siedend) löste sich in kalter, rauchender Schwefelsäure leicht auf. Die mit einer geeigneten Menge Wasser versetzte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei der wasserhaltigen Sulfonsäure.

Die Mutterlauge wurde abgepresst und die Sulfonsäure wiederholt aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Sie bildete dann farblose Blättchen, oder, aus verdünnterer Lösung abgeschieden, lange, flache Prismen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, viel weniger in absolutem Alkohol. Verdünnte Schwefelsäure löst sie noch erheblich weniger, als die nicht bromirte α -Metaxyloisulfonsäure.

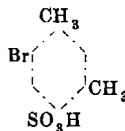
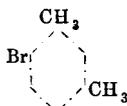
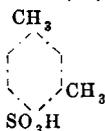
Die Analyse führte zu der Formel:



Von dieser Säure wurden sämtliche Derivate hergestellt, welche oben als aus der auf dem ersten Wege erhaltenen Monobromsulfonsäure entstanden beschrieben sind. Sie erwiesen sich mit diesen durchaus identisch.

Es entsteht also durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrommetaxylo (1, 3, 4) dieselbe Sulfonsäure, welche durch Bromirung der α -Metaxyloisulfonsäure (1, 3, 4) erhalten werden kann.

Damit ist für diese Monobromsulfonsäure des Metaxylois die Constitution 1, 3, 4, 6 bewiesen.



264. Th. Diehl und V. Merz: Ueber das Dibromnaphthochinon und die Bromnaphthalinsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laborat. Zürich.]

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Laurent durch Erhitzen des Chlornaphthalinbichlorürs mit Salpetersäure das Bichlornaphthochinon (sein Chloroxynaphtylchlorür) und aus diesem durch Kalilauge das Chloroxynaphthochinon, gewöhnlich Chlornaphthalinsäure geheissen, dargestellt.

Diese Säure diente eine Zeit lang als Farbstoff und wurde auch von E. und P. Depouilly¹⁾ nach einer aus dem Laurent'schen Verfahren hervorgegangenen Methode im Grossen gewonnen.

Graebe²⁾ zeigte, dass das Dichlornaphthochinon beim Erhitzen des Naphthalingelb mit Kaliumchlorat und mässig verdünnter Salzsäure sehr reichlich entsteht. Noch bessere Ergebnisse und zwar c. p. liefert, wie Wichelhaus und Darmstädter³⁾ gefunden haben, das α -Naphthol selbst.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 363.

²⁾ Ibid. 149, 13.

³⁾ Ibid. 152, 301.