

Die durch kleine Quantitäten Kupferchlorür hervorzurufende Reaction der Diazosulfosäuren mit Weingeist oder Ameisensäure gleicht — wenigstens ihrem äusseren Verlauf nach — vollständig der durch Kupferoxydul bewirkten.

Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer), Mai 1890.

252. H. Hammerich: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-*m*-Xylol und über die Oxydationsproducte desselben mittelst verdünnter Salpetersäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

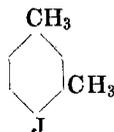
(Eingegangen am 10. Juni.)

Das Jod-*m*-Xylol wurde zuerst von Koch ¹⁾ dargestellt und seine Eigenschaften nur oberflächlich untersucht.

Zur Gewinnung des Jod-*m*-Xylols wurden 60 g *m*-Xylidin mit Wasser versetzt und eine überschüssige Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Darauf wurde unter Abkühlung des Kolbens in Eiswasser eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugegeben und die so erhaltene Auflösung von Diazoxylidinsulfat langsam mit einer concentrirten Lösung von 83 g Jodkalium versetzt. Nachdem die Reaction, die unter lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich ging, beendet war, wurde das am Boden des Kolbens liegende, tiefbraun gefärbte Oel von der darüber stehenden Flüssigkeit (Xylenol) getrennt, mit etwas Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen und schliesslich über einem Stückchen festen Aetzkalis wiederholt destillirt.

Das so dargestellte Jod-*m*-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2J$ bildet eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 232° siedet und das spec. Gew. 1.6609 bei 13° hat. In Kältemischung erstarrt sie nicht.

Als aus dem *m*-Xylidin durch Ersetzung der Amidgruppe durch ein Jodatome hervorgegangen, muss das Jod-*m*-Xylol die Constitution 1, 3, 4 haben:



¹⁾ Inaug.-Dissert., Rostock 1888.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-*m*-Xylol.

Etwas Jod-*m*-Xylol wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und längere Zeit (ca. 4 bis 6 Wochen) in einem verschlossenen Gefässe unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Das Ganze wurde zu einem dunkelbraun (bei monatelangem Stehen dunkelviolet) gefärbten Krystallbrei. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure von dem Festen getrennt, letzteres mit Wasser ausgewaschen, mit etwas thioschwefelsaurem Natron geschüttelt und im Vacuum destillirt. Es geht hierbei das gebildete Dijodxylol über, welches sich beim Erkalten in feinen Nadeln ausscheidet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden.

Das Dijodxylol, $C_6H_2(CH_3)_2J_2$, stellt einen in schönen, langen weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 72° liegt. Es löst sich ausser in siedendem Alkohol sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es in hexagonalen Säulen krystallisirt. Mit Methyljodid und Natrium in ätherischer Lösung längere Zeit (24 Stdn.) am Rückflusskühler erwärmt, giebt es keine Reaction. — Analyse:

0.1535 g Substanz gaben 0.108 g Jod, entsprechend 70.55 pCt. Jod. Berechnet 70.94 pCt. Jod.

Die von dem rohen Dijodxylol mittelst Absaugens getrennte Schwefelsäure wurde ebenso wie das zum Auswaschen des ersteren gebrauchte Wasser mit kohlsaurem Baryt versetzt, abfiltrirt und der Rückstand mit heissem Wasser digerirt. Beim Eindampfen des Filtrates schied sich ein in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Baryumsalz aus, welches als das der Jodxylolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)_2JSO_3H$ erkannt wurde.

Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes:

0.1049 g Substanz gaben 0.0185 g Baryum, entsprechend 17.63 pCt. Berechnet 18.07 pCt.

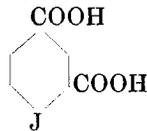
Beim Eindampfen der Mutterlauge bis beinahe zur Trockne schied sich ein leicht lösliches, jodfreies Salz in geringer Menge aus, welches wahrscheinlich xylolsulfonsaures Baryum ist.

II. Zur Oxydation des Jod-*m*-Xylols wurden 15 g desselben in einem geräumigen (2 L) Kolben mit einer grossen Menge verdünnter Salpetersäure (1 : 4) übergossen, sodass der Kolben ungefähr bis zur Hälfte davon angefüllt war, und alsdann circa 12 Stunden über freiem Feuer am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Salpetersäure von dem am Boden des Kolbens liegenden Reactionsproduct abgegossen und dasselbe in Aether gelöst. Als dann wurde die ätherische Lösung zur Entfernung

geringer Mengen von Salpetersäure mit etwas Wasser gewaschen und mit kohlensaurem Ammoniak ausgeschüttelt. Aus der Lösung der Säuren in kohlensaurem Ammoniak wurden dieselben heiss mit verdünnter Salzsäure gefällt, mit Zink und Salzsäure die etwa gebildeten Nitroverbindungen reducirt und die einbasische Säure mittelst Wasserdampf übergetrieben. Die in weissen Flocken destillirende einbasische Säure erwies sich als jodfrei; auf eine nähere Untersuchung derselben konnte, da sie nur in geringer Menge entstanden war, nicht eingegangen werden.

Die zurückgebliebene zweibasische Säure wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und auskrystallisirt. Hierbei erwies sich nun die Säure als ein äusserst schwierig und schlecht krystallisirender Körper; Versuche, dieselbe aus anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Aether u. s. w., welche die Säure ziemlich leicht aufnehmen, krystallinisch zu erhalten, zeigte dasselbe Resultat: es blieb immer eine amorphe Masse zurück. Es wurde desshalb, um die Säure rein zu erhalten, das Baryumsalz derselben dargestellt und aus diesem erstere durch verdünnte Salzsäure heiss ausgefällt.

Die so dargestellte Jodisophtalsäure $C_6H_3(CO_2H)_2J$

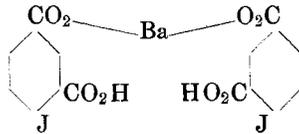


bildet eine amorphe, schwach bräunlich gelb gefärbte Masse, die bei 215° unter Bräunung schmilzt. — Analyse:

0.1066 g Substanz gaben 0.0458 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	43.49	42.96 pCt.

Das jodisophtalsäure Baryum



krystallisirt ohne Krystallwasser in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln. — Analyse:

0.0841 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0155 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.43	19.05 pCt.