

beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden wird sie gelöst, erleidet dabei aber gleichfalls eine Veränderung. Versetzt man die alkalischen Lösungen mit Salzsäure und Weingeist, so erhält man Niederschläge, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse leicht zerreibliche Masse bilden, die in Wasser zuerst aufquillt und dann in Lösung geht. Die Lösung ist linksdrehend.

Dass der im Vorigen beschriebene Bestandtheil der Zellmembranen zugleich die Muttersubstanz des aus der Kleie entstehenden Furfurols ist, kann als zweifellos betrachtet werden ¹⁾.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

505. R. Wischin: Ueber eine Metaxyloldisulfosäure und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Rostock.]

(Eingegangen am 15. October.)

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metaxylol entsteht immer nur eine Monosulfosäure von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 4$, nebst geringen Mengen einer zweiten von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 2$ ²⁾.

Durch Erwärmen von *m*-Xylol mit rauchender, krystallisirter Schwefelsäure hingegen entsteht eine Disulfosäure von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{HSO}_3 : \text{HSO}_3 = 1 : 3 : 2 : 4$.

Reines *m*-Xylol wurde mit etwa der vierfachen Menge rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf 150° C. erhitzt. Durch Zusatz von Wasser lässt sich die gebildete Disulfosäure nur sehr schwer abcheiden und bildet kleine undeutliche Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure nicht rein erhalten werden konnten. Aus der Lösung der Disulfosäure in Schwefelsäure wurde letztere, nachdem mit Wasser verdünnt war, durch kohlen sauren Baryt

¹⁾ Nur lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten, dass diese Substanz die ausschliessliche Quelle des Furfurols ist. Es ist ja möglich, dass auch lösliche Bestandtheile der Kleie sich an der Furfurolbildung betheiligen. Doch erhielten Stone und Tollens (loc. cit.) nur sehr wenig Furfurol, als sie die Extracte, welche bei Behandlung von Kleie mit Malzauszug und verdünnter Ammoniakflüssigkeit resultirten, eindunsteten und den Verdampfungsrückstand mit Schwefelsäure destillirten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 188; diese Berichte X, 1015.

gefällt, das Baryumsalz der Disulfosäure mittelst Soda in das Natriumsalz übergeführt, und aus diesem mittelst Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid gebildet.

Dasselbe krystallisirt aus Aether in schönen, nadelförmigen Krystallen, die bei 129° C. schmelzen.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 249° C.

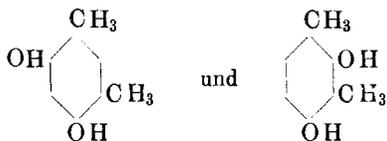
D i o x y x y l o l .

Beim Verschmelzen des Sulfochlorides mit Kalihydrat bildet sich ein Dioxyxylole.

Nachdem die Schmelze in heissem Wasser gelöst war, wurde mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und aus dem Filtrate das Phenol mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb es als braune Krystallmasse, die durch Sublimation gereinigt wurde. Das Dioxyxylole sublimirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 146° C. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Um die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu bestimmen, verschmolz ich es im Rohre mit Phtalsäureanhydrid. Die Lösung der Schmelze in Natronlauge zeigte grüne Fluorescenz, wodurch die Metastellung der Hydroxylgruppen bewiesen ist.

Für ein Dioxyxylole sind zwei Fälle einer Metastellung der Hydroxylgruppen möglich:



Die erste Formel entspricht dem *m*-Xylorcin, welches den Schmp. 125° C. hat¹⁾, und es bleibt daher für das fragliche Dioxyxylole nur mehr die Möglichkeit der zweiten Formel. Es käme ihm also der Name zu: »Benachbartes Dioxyxylole«.

D i c h l o r m e t a x y l o l .

Zahlreiche Beispiele haben gelehrt, dass weder die Kalischmelze noch die Destillation mit Cyankalium verlässliche Mittel sind, um die Stellung von Sulfogruppen zu bestimmen, weshalb ich den von Nölting²⁾ angegebenen Weg einschlug, um die Stellung der beiden Sulfogruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure festzustellen.

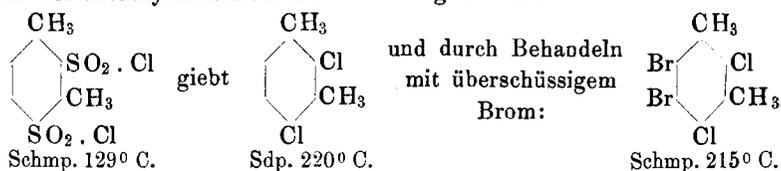
¹⁾ Pfaff, diese Berichte XVI, 1138.

²⁾ Nölting, diese Berichte VIII, 1091.

Das Disulfochlorid wurde mit der berechneten Menge Phosphor-pentachlorid im zugeschmolzenen Rohre etwa 10 Stunden auf 180° C. erhitzt, wobei die Sulfogruppen vollständig durch Chlor ersetzt werden. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt, um überschüssiges Phosphor-pentachlorid und Phosphoroxychlorid zu entfernen. Durch fractionirte Destillation wurde das Dichlorxylyl als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 220° C. siedete.

Beim Behandeln mit überschüssigem Brom in der Kälte erstarrte das Gemisch krystallinisch, und nach Entfernen des Broms mit Natron-lauge und Umkrystallisiren des Bromproductes aus heissem Eisessig erhielt ich dasselbe in schönen Nadeln vom Schmp. 215° C. — Somit war das Dichlorxylyl identisch mit dem von Koch ³⁾ beschriebenen benachbarten Dichlormetaxylyl und das Bromproduct das von ihm dargestellte Dibromdichlormetaxylyl ¹⁾.

Durch diese Reactionen war die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Metaxylyldisulfosäure vollständig bewiesen.



Die Salze der Metaxylyldisulfosäure krystallisiren im Allgemeinen schlecht.

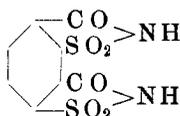
Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in kleinen, schup-pigen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in Blättchen.

Durch Oxydation des Natriumsalzes mittelst Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gelangte ich zu einer Disulfoisophthalsäure.

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen vom Schmp. 250° C. (uncorr.).

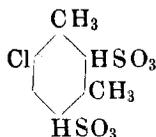
Durch Oxydation des Disulfamides vom Schmp. 249° C. mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung erhielt ich ein Kaliumsalz der Disulfaminisophthalsäure. Nach Zusatz von concentrirter Salzsäure entsteht nicht die freie Säure, sondern es bildet sich das Anhydrid, was daraus zu schliessen ist, dass der Körper nicht mit Phosphor-pentachlorid reagirt.



¹⁾ Koch, Dissertation. Rostock 1890 und diese Berichte XXIII, 2320.

Monochlorxyloldisulfosäure.

Bei der Einwirkung von rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf Monochlorxylol unter Erwärmen entstand eine Disulfosäure von der Stellung:



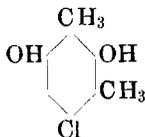
Dieselbe krystallisirt schlecht; ebenso ihre Salze.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln, die bei 155° C. schmelzen.

Das Amid bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 270° C. (uncorr.).

Chlordioxyxylol.

Entstand durch Verschmelzen des Chlorides mit Kaliumhydroxyd und bildet, durch Sublimation gereinigt, schöne weisse Nadeln vom Schmp. 106° C. Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Seine Constitution ist wahrscheinlich analog der des Bromdioxyxylols:



506. C. Bauch: Ueber die Constitution einer Jodmetaxylol-sulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 15. October.)

Kürzlich berichtete Hammerich ¹⁾ über das Verhalten des Jod-*m*-xylols gegen concentrirte Schwefelsäure. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen, um die Constitution der bei dieser Reaction entstehenden Producte zu ermitteln.

Zur Darstellung des Jod-*m*-xylols verfuhr ich wie Hammerich, nur wurde das Oel vor der Destillation über Aetzkali mit Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1634.