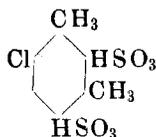


Monochlorxyloldisulfosäure.

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



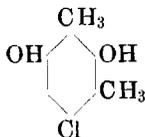
Dieselbe krystallisirt schlecht; ebenso ihre Salze.

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.

dämpfen übergetrieben. Das klare, farblose Product siedete constant bei 233° (uncorr.) und besass die von Hammerich angegebenen Eigenschaften. Dem angewandten Xylidin entsprechend ist die Constitution $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{J} = 1 : 3 : 4$. Zur Darstellung der in der erwähnten Mittheilung schon beschriebenen Jod-*m*-xylolsulfonsäure wurde reines Jodxylol ungefähr 4 Wochen lang mit der 3—4 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Das sich hierbei als fester Krystallbrei abscheidende Dijodxylol wurde abfiltrirt und das Filtrat, mit Wasser verdünnt, zwecks Darstellung der Baryumsalze mit Baryumcarbonat erwärmt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum ergab in der Hauptsache monojodmetaxylolsulfonsaures Baryum, in der Mutterlauge befand sich in geringer Menge wahrscheinlith xylolsulfonsaures Baryum. Ersteres wurde in das Natriumsalz verwandelt.

Es lag die Annahme nahe, dass der Jodxylolsulfonsäure die Constitution $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{J} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 4 : 6$ zukäme, da nach Jacobsen's¹⁾ und Weinberg's²⁾ Untersuchungen über die Chlor- und Brom-*m*-xylolsulfonsäuren, dargestellt durch Behandeln von Chlor- und Brom-*m*-xylol von der Stellung 1, 3, 4 mit concentrirter Schwefelsäure, sich für die Sulfogruppe die Stellung 6 ergeben hatte.

Durch die Kalischmelze war demnach das Dioxy-*m*-Xylol von der Stellung $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 3 : 4 : 6$ zu erwarten, welches den Schmelzpunkt 125° besitzt.

Zur Darstellung des Phenols wurden 4 g Jod-*m*-xylolsulfonsaures Natrium mit Aetzkali im Silbertiegel auf $250\text{--}260^{\circ}$ erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde die Schmelze gelöst, mit Salzsäure versetzt und filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und im Scheidetrichter die ätherische Lösung des Phenols getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, aus dem klaren Destillat das Phenol wieder mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten desselben in feinen schneeweissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148° lag. Die wässrige Lösung des Phenols gab mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Dass das Jodatom durch die Kalischmelze eliminirt war, bewies eine Prüfung auf Jod.

Die Reaction mit Eisenchlorid wies auf die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen hin; es trifft das auch für das oben erwähnte, vermuthete Phenol zu, jedoch liegt der Schmelzpunkt desselben bei 125° , also 23° niedriger. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass das entstandene Product die Constitution $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{CH}_3 : \text{OH} = 1 . 2 . 3 . 4$ besitzt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1762.

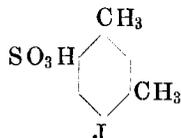
²⁾ Diese Berichte XI, 1064.

Wischin¹⁾ hat aus der benachbarten *m*-Xyloldisulfosäure durch Kalischmelze ein Dioxymetaxylole erhalten, welches ebenfalls höchst wahrscheinlich die benachbarte Constitution besitzt. Er giebt den Schmelzpunkt 146° an, im Uebrigen stimmen die von ihm gemachten Angaben mit meinen Beobachtungen überein.

Das Dioxymetaxylole sublimirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 148°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Zum sicheren Nachweis der Constitution der Jodxyloleulfonsäure wurden ungefähr 5 g des Natriumsalzes einige Tage mit Zinkstaub und starkem Ammoniak stehen gelassen. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde vom Zink und Zinkoxyd das xyloleulfonsaure Natrium nach dem Behandeln mit Wasser abfiltrirt und in das Sulfamid übergeführt. Dieses wurde zur Reinigung in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt und aus Alkohol und Wasser krystallisirt. Es bildete lange weisse Nadeln vom Schmp. 137°, ist also identisch mit dem bei 137° schmelzenden *m*-Xyloleulfamid von der Stellung $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{SO}_2\text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$.

Somit ergibt sich die Constitution der Jod-*m*-xyloleulfonsäure als analog den von Jacobsen und Weinberg untersuchten Chlor- und Brom-*m*-xyloleulfonsäuren.



Ueber die Constitution des bei der Behandlung des Jod-*m*-xylole mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Dijodxylole und die aus letzterem beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 70—80° entstehenden Dijodxyloleulfonsäuren sowie über Jodxyloleulfonsäuren werde ich bald berichten können.

¹⁾ Vorangehende Mittheilung.