

220. A. Töhl und E. Bauch: Ueber das aus Jodmetaxylo durch Schwefelsäure entstehende Dijodxylo und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Ueber die Bildung eines festen Dijodxylo neben einer Jodxylo-sulfonsäure und Xylo-sulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetaxylo ist schon vor längerer Zeit in einer Mittheilung¹⁾ aus dem hiesigen Institut berichtet worden und bald darauf von dem Einen von uns die Constitution der erwähnten Jodxylo-sulfonsäure²⁾ ermittelt worden. Die Wiederholung dieser Reaction gestattete uns, die Constitution des Dijodxylo und sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure festzustellen.

Constitution.

20 g trockenes, bei 72° schmelzendes Dijodxylo wurden in Benzol-lösung mit 18 g Jodmethyl und etwas mehr als der berechneten Menge Natriums versetzt und zunächst bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann längere Zeit schwach und schliesslich bis zum Sieden des Benzols am Rückflusskühler erhitzt. Von dem gebildeten Jodnatrium und dem überschüssigen Metall wurde abfiltrirt und die Benzollösung fractionirt. Ausser Benzol und einem dicken Oel, welches noch nicht bei 360° überging, wurde ein im Kühlrohr erstarrendes, bei ca. 190° übergehendes Product erhalten, welches nach dem Krystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 79° zeigte und in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom behandelt, ein bei 202° schmelzendes Bromderivat lieferte. Es war also durch die Fittig'sche Synthese Durol erhalten und kommt danach dem Dijodmetaxylo die symmetrische Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{J} \cdot \overset{6}{J}$ zu.

Es ist bemerkenswerth, dass gerade symmetrisches Dijodxylo aus dem Jodxylo durch Schwefelsäure gebildet wird, da ja Durol und andere symmetrische Tetrasubstitutionsproducte des Benzols durch Schwefelsäure umgelagert werden.

Da bei der Darstellung des Dijodxylo auch die Jodxylo-sulfonsäure erhalten war, deren Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{J} \cdot \overset{6}{SO_3}H$ bereits bekannt ist, wurden zur näheren Charakterisirung noch dargestellt das

Jodxylo-sulfonsaure Natrium, $C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + 2H_2O$.

Feine seidenglänzende Nadeln, die sich in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht lösen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1634.

²⁾ Diese Berichte 23, 3117.

Jodxylolsulfochlorid.

Sehr leicht löslich in Aether, aus dem es in derben Krystallen vom Schmp. 74° erhalten wird.

Jodxylolsulfamid.

Es krystallisirt aus Weingeist in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 176° .

Jodxylolsulfanilid.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und bildet feine weisse Nadeln vom Schmp. 153° . Es färbt sich an der Luft allmählich röthlich.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dijodxylol.

Auf das symmetrische Dibrommetaxylo¹⁾ und das symmetrische Dichlormetaxylo²⁾ wirkt concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein und beim Erwärmen auf über 200° entstehen die benachbarten Verbindungen. Dagegen wird das symmetrische Dibrommetaxylo von rauchender Schwefelsäure bei ca. $60-70^{\circ}$ zur Sulfonsäure aufgelöst³⁾.

In der Absicht, auf ähnliche Weise zu einer Sulfonsäure des Dijodxylols zu gelangen, wurde letzteres in fein zerriebenem Zustande mit ungefähr der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Allmählich schien sich das Dijodxylol aufzulösen unter starker Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure, während ein bräunliches Pulver sich dann auszuscheiden begann.

Als nach 6 Tagen die Bildung des letzteren aufhörte, wurde über Glaswolle abgesaugt und das Pulver nach dem Auswaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht. Hierdurch wurden wesentlich nur die braunfärbenden Verunreinigungen entfernt, der Körper selbst ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Benzol oder Toluol liess er sich leicht in feinen weissen verfilzten Nadeln erhalten. Auch in Aether ist das Product fast unlöslich, krystallisirt dagegen aus heissem Eisessig in schönen seideglänzenden Nadeln. Die Analyse stimmte für

Tetraiodxylol, $C_6(CH_3)_2J_4$.

Analyse: Ber. Procente: Jod 83.29.

Gef. » » 83.44.

Der Schmelzpunkt liegt bei 128° .

Bei der leichten Uebertragbarkeit des Jods ist wohl anzunehmen, dass die Methylgruppen nicht gewandert sind und der Körper Tetraiodmetaxylo ist.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2827. ²⁾ ebenda 23, 2318.

³⁾ Diese Berichte 11, 1534.

Aus der vom rohen Tetrajodxylo abgeseigten Schwefelsäure-Lösung konnte durch geeigneten Zusatz von Wasser eine Dijodxylo-sulfonsäure in feinen Blättchen abgeseigt werden. In kaltem Wasser löslich, krystallisierte die Säure aus der heissen wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen aus. Bei dem Versuch der Schmelzpunktbestimmung trat oberhalb 100° Zersetzung ein.

Durch Sättigen der wässrigen Lösung mit kohlenurem Natron wurde das

dijodxylo-sulfonsaure Natrium, $C_6H(CH_3)_2J_2SO_3Na + 2H_2O$, dargestellt. Es bildet schöne Nadeln mit 2 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 7.2, J 55.22.

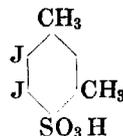
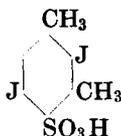
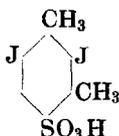
Gef. » » 6.9, » 54.97.

Das

dijodxylo-sulfonsaure Baryum, $[C_6H(CH_3)_2J_2SO_3]_2Ba$, wurde durch Fällen der Natriumsalzlösung mit Chlorbaryum erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in feinen nur unter dem Mikroskop erkennbaren Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Sulfochlorid wurde aus Aether in derben bei 85—87° schmelzenden Krystallen erhalten. Das aus diesem gewonnene Sulfamid ist auch in heissem Alkohol schwer löslich und bildet beim Erkalten dieser Lösung feine verfilzte Nadeln, die unter Zersetzung bei 242—245° schmelzen.

Um die Constitution der Sulfonsäure zu ermitteln, wurde das Natriumsalz mit starkem Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Die Reduction ging leicht von Statten, so dass das Jod nach 3—4 Tagen vollständig eliminiert war. Das aus dem jodfreien Natriumsalz dargestellte Sulfamid erwies sich als das bei 137° schmelzende 1, 3, 4-Metaxylo-sulfamid. Es leitet sich also die Sulfonsäure nicht von dem symmetrischen Dijodxylo, $CH_3 : CH_3 : J : J = 1 : 3 : 4 : 6$, ab, wie die von Jacobsen¹⁾ und Weinberg aus symmetrischem Dibrommetaxylo durch rauchende Schwefelsäure erhaltene thatsächlich die Sulfonsäure des symmetrischen Dibromderivates ist, sondern es muss bei der Sulfonierung des Dijodxylo eine Verschiebung der Jodatome stattgefunden haben. Welcher von den möglichen 3 Formeln



die vorliegende Sulfonsäure entspricht, haben wir nicht ermitteln

¹⁾ Diese Berichte 11, 1535.

können, denn bei dem Versuch, die Sulfogruppe durch Erhitzen der Säure mit starker Salzsäure im Rohr abzusprengen, trat immer Abscheidung von Jod ein.

Da bei der Umwandlung des Dijodxylois in Tetrajodxylois und Dijodxyloisulfonsäure noch jodärmere resp. jodfreie Producte erwartet werden mussten, so wurde die Schwefelsäurelösung, aus der die Dijodxyloisulfonsäure abgetrennt war, nach dem Verdünnen mit Baryumcarbonat gesättigt, und das im Filtrat vom schwefelsauren Baryum befindliche Salz auf bekannte Weise in das Sulfamid übergeführt. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol schmolz dieses bei 167°. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisiren des Körpers auf 173° erhöht werden, während die Mutterlauge niedriger schmelzende Producte enthält. Es konnte danach vermuthet werden, dass hier ein Gemenge von dem bei 176° schmelzenden Monojodmetaxyloisulfamid und dem bei 137° schmelzenden Xyloisulfamid vorlag. Dieses festzustellen, war leider bei der zur Verfügung stehenden zu geringen Menge nicht möglich.

Sollte sich diese Ansicht aber bestätigen, so wäre dadurch eine Analogie zwischen der Einwirkung der Schwefelsäure auf das symmetrische Tetramethylbenzol (Durol)¹⁾ und der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das symmetrische Dijodxylois erwiesen. Dem aus dem Durol entstehenden Hexamethylbenzol würde entsprechen das Tetrajodxylois, der Prehnitolsulfonsäure die Dijodxyloisulfonsäure, der Pseudocumolsulfonsäure die Monojodxyloisulfonsäure. Letztere würde wohl zum Theil die oben erwähnte Umwandlung in Dijodxylois und Xyloisulfonsäure erfahren. Durch diesen Vergleich würde für die oben beschriebene Dijodxyloisulfonsäure sich die Ableitung von dem benachbarten Dijodxylois als wahrscheinlich ergeben.

221. A. Töhl und A. Müller: Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Wie Jacobsen²⁾ nachwies, wird das symmetrische Brompseudocumol durch kalte, schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumols übergeführt, während nach einer Mittheilung von Kürzel³⁾ aus dem symmetrischen Jodpseudocumol durch conc. Schwefelsäure neben zwei isomeren Di-

¹⁾ Diese Berichte 19, 1209.

²⁾ Diese Berichte 22, 1581.

³⁾ Diese Berichte 22, 1586.