

193. Oscar Jacobsen und W. Deike: Synthese des Hemellithols.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Bromxylole $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3}$ und $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{Br}}$, aus denen bei der Behandlung mit Methyljodid und Natrium Hemellithol zu erwarten sein würde, sind bisher nicht bekannt. Das erstere derselben (β -Brommetaxylole) nahmen wir als das leichter zugängliche für den Versuch der Synthese in Aussicht.

Wie seit langer Zeit bekannt ist¹⁾, wird bei der Behandlung von Sulfonsäuren mit Brom häufig die Sulfogruppe durch Brom ersetzt. Kelbe²⁾ hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen die betreffenden bromirten Verbindungen in guter Ausbeute und wesentlich ohne gleichzeitige weitere Bromirung erhalten werden.

Es erschien danach möglich, das erforderliche Bromxylole aus der β -Metaxyloleulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3}$, zu gewinnen. Die Menge freilich, in welcher diese Sulfonsäure neben der isomeren α -Säure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylole entsteht, ist viel zu gering, um an eine praktische Darstellung mittelst dieser Reaction denken zu lassen. Dagegen hat Weinberg gezeigt³⁾, dass durch Behandlung des festen Dibrommetaxylole, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}}$, mit rauchender Schwefelsäure leicht die Dibromsulfosäure $\text{C}_6\text{H} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}}$ und aus dieser durch Entbromung mittelst Natriumamalgam die β -Metaxyloleulfonsäure erhalten werden kann.

Diesen Weg haben wir benutzt, um, von mehreren Kilo reinen Metaxylole ausgehend, diese Sulfonsäure in genügender Menge darzustellen.

Anstatt mit rauchender Schwefelsäure haben wir übrigens das feste Dibrommetaxylole mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt und das Sulfochlorid durch weingeistige Natronlauge in das dibromsulfonsaure Natrium übergeführt. Ferner wurde die Entbromung dieses Salzes nicht durch Natriumamalgam, sondern durch Zinkstaub und Ammoniak bewirkt.

¹⁾ Vgl. z. B. Darmstädter und Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. 152, 303; Weinberg, Inaug. Dissert. (Rostock 1878) S. 8; diese Berichte XI, 1062.

²⁾ Diese Berichte XV, 39; XIX, 1730, 2137.

³⁾ A. a. O.

Aus der heissen, verdünnten Lösung des β -metaxyloisulfonsauren Natriums schied sich auf vorsichtigen Zusatz von in Salzsäure gelöstem Brom das gewünschte β -Brommetaxylo¹ ab. Die Ausbeute war freilich wenig erfreulich. Blieb das sulfonsaure Salz nicht in sehr grossem Ueberschuss, so traten in erheblicher Menge höhere Bromderivate des Xylols auf, und in jedem Falle entstanden neben dem Monobromxylo² weit grössere Mengen bromirter Sulfonsäuren, namentlich von der Säure $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot CH_3 \cdot Br$, welche an ihrem bei 161° schmelzenden, schon von Weinberg beschriebenen Amid erkannt wurde.

Das β -Brommetaxylo¹, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CH_3$, siedete bei ungefähr 206° und erstarrte nicht bei -10°.

Es wurde mit absolutem Aether verdünnt und mit Methyljodid und Natrium versetzt. Die Einwirkung verlief sehr langsam, führte aber zu einer sehr befriedigenden Ausbeute an Trimethylbenzol. Der rohe, zwischen 168 und 178° siedende Kohlenwasserstoff wurde in seine leicht krystallisirende Sulfonsäure, in deren schwer lösliches Baryumsalz und endlich in das Sulfamid übergeführt. Letzteres schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 195—196°, zeigte auch die übrigen charakteristischen Eigenschaften des Hemellitholsulfamids. Das daraus durch Salzsäure abgesprengte Hemellithol lieferte bei längerer Behandlung mit Salpeterschwefelsäure das erst bei 209° schmelzende Trinitroderivat.

194. K. Heumann und L. Oeconomides: Eine allgemeine Reaction der Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere frühere Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung des Phenols auf Diazoamidobenzol geben wir im Nachfolgenden eine etwas nähere Beschreibung der zwischen verschiedenen Diazoamidoverbindungen und Phenolen eintretenden und sehr glatt verlaufenden Reactionen, welche unsere damals ausgesprochene Ansicht, dass die

¹⁾ Diese Berichte XX, S. 372. Vor einigen Tagen erhielten wir von den Herren Dr. H. Michaelis und Dr. Bernh. Fischer in Berlin die briefliche Mittheilung, dass sie am 10. November vorigen Jahres beim deutschen Patentamt eine Patentanmeldung eingereicht haben auf ein »Verfahren zur Erzeugung