

425. E. Ador u. A. Rilliet: Ueber Kohlenwasserstoffe, erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlormethyl und Benzol. (Eingegangen am 12. August.)

### I. Xylole.

Der Güte der HH. Friedel u. Crafts verdanken wir einige Präparate der Einwirkung von Chloraluminium auf Toluol und Chlormethyl und haben wir mit dem Studium der Platzbestimmung jeder neu eintretenden Methylgruppe in den Benzolkern begonnen. Nach den Angaben von Friedel u. Crafts werden diese Kohlenwasserstoffe auf folgende Weise erhalten.

Man leitet während ungefähr 48 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige, 500 bis 600 g Toluol nebst 15—20 pCt. Chloraluminium enthaltende Kolben, deren Temperatur durch ein Wasserbad auf 75—80° gehalten wird. Die austretenden Gase leitet man so ab, dass sie genöthigt sind, eine Quecksilbersäule von 5—6 cm zu überwinden. Wenn das Chloraluminium gut ist und alles seinen gehörigen Verlauf nimmt, entweicht selbst bei raschem Strom kein Chlormethyl, sondern reines Salzsäuregas. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche man durch fractionirte Destillation trennt.

Durch mehrmaliges Rectificiren der zwischen 130—145° siedenden Portionen erhielten wir zwei Antheile bei 134—138° und 138—141° (Barometer 730 mm), deren Analyse folgende Resultate ergab:

	134—138°	138—142°	berechn. für Xylol C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C	88.97 pCt.	88.33 88.91 pCt.	90.57 pCt.
H	9.95 -	9.74 9.81 -	9.43 -

Nachdem wir zur vollständigen Reinigung beide Portionen am aufsteigenden Kühler mit metallischem Natrium während einiger Stunden gekocht hatten, gingen sie zwischen 135—140° über und eine Analyse der ursprünglich zwischen 138—141° übergehenden Portion ergab folgende Werthe:

0.1981 g Substanz lieferten an  
CO<sub>2</sub> = 0.6596 g und H<sub>2</sub>O = 0.1697 g

oder

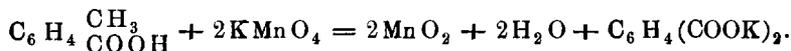
		berechn. für Xylol
C	90.8 pCt.	90.57 pCt.
H	9.5 -	9.43 -

Es scheint demnach, dass die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe in geringer Menge einen sauerstoffhaltigen Körper enthielten, der durch das metallische Natrium zerstört worden, denn die analysirten Portionen waren absolut trocken und frei von Chlor.

Um die relative Stellung der Methylgruppen im Molekül zu bestimmen, wurden 30 g des zwischen 138—141° siedenden Xyloles mit

verdünnter Salpetersäure (1 Gewth. Kohlenwasserstoff, 1 Gewth. Salpetersäure vom sp. Gew. 1.4 und 6 Vol. Wasser) am aufsteigenden Kühler während 36 Stunden gekocht und das überschüssige Xylol — dessen Menge noch 28 g betrug — mittelst Wasserdampf abdestillirt. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, wie auch das Destillat nach Abhebung des Xyloles, wurden mit Aether ausgezogen und nach Verflüchtigung desselben das zurückbleibende Säuregemisch zur Entfernung von Nitroprodukten mit Zinn und Salzsäure behandelt und hierauf wieder mit Wasserdampf destillirt.

Es gingen so 1.2 g einer gegen 105° schmelzenden Säure über, welche mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach folgender Gleichung oxydirt wurde:



Nach beendigter Reaction wurde filtrirt und durch Ansäuern des Filtrates erhielten wir einen ziemlich voluminösen Niederschlag feiner Nadeln. Die Phtalsäure, wenn sich solche gebildet<sup>1)</sup>, müsste sich in der Lösung befinden. Diese wurde auf ein kleines Volumen eingengt und mit Aether ausgezogen. Die kleine Menge der nach Verflüchtigung des letzteren zurückbleibenden Säure schmolz über 290° und sublimirte. Das neutrale Ammoniumsalz gab mit Chlorbarium eine leichte Trübung, wahrscheinlich von einer Spur Terephtalsäure herrührend. Es war also keine Phtalsäure vorhanden. Wir suchten sie hierauf in dem Niederschlag. Nach dem Kochen mit Baryt und Einleiten von Kohlensäure wurde wieder zum Kochen erhitzt. In dem kalt filtrirten Niederschlage sollten nun vorhanden sein: Bariumphtalat, Bariumterephtalat und Bariumcarbonat. Durch Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure und Ausziehen mittelst Aether erhielten wir eine Säure, welche wenig löslich in warmem Wasser, ohne zu schmelzen sublimirte. Es war also Terephtalsäure ohne eine Beimengung von Phtalsäure.

In der von den auf dem Filter bleibenden Barytsalzen filtrirten Lösung war die Isophtalsäure zu suchen. Sie wurde eingedampft und die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0.2200 g Subst. lieferten  $\text{BaSO}_4 = 0.1437$  oder  $\text{Ba} = 38.40$  pCt.; berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \text{Ba} + 3\text{aq}$ ;  $\text{Ba} = 38.59$  pCt.

17 g des zwischen 135—138° siedenden Xyloles wurden mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Nach Abdestilliren des überschüssigen Xyloles und der einbasischen Säuren mittelst Wasserdampf wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen und in das Baryt-

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte X, 1013.

salz verwandelt. Wir erhielten so zwei Salze, ein lösliches und ein unlösliches.

Das erstere ergab:

0.2784 g Subst. lieferten  $\text{BaSO}_4$  0.1845 oder  $\text{Ba} = 38.96$  pCt.; berechnet für isophtalsäure Barium 38.59 pCt.

Dieses in das Kalksalz verwandelt, ergab:

0.2238 g Subst., bei  $160^\circ$  getrocknet, verloren 0.0352 g aq. oder 15.7 pCt. und lieferten  $\text{CaSO}_4 = 0.1225$  g oder  $\text{Ca} = 19.10$  pCt.; berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{aq}$ ;  $\text{Ca} = 19.60$  pCt.;  $2\text{aq} = 15$  pCt.

Die aus den Salzen isolirte Säure ist löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln, die über  $300^\circ$  schmelzen und sublimiren, es ist demnach Isophtalsäure.

Das unlösliche Barytsalz ergab ohne Gewichtsverlust beim Trocknen auf  $160^\circ$ .

0.2322 g Subst. lieferten  $\text{BaSO}_4$  0.1808 oder 45.78 pCt. Ba; berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Ba}$ ;  $\text{Ba} = 45.51$  pCt.

Die freie Säure sublimirt ohne zu schmelzen, ist in heissem Wasser wie in Aether wenig löslich, ist demnach Terephtalsäure. Ihre Menge ist im Verhältniss zur Isophtalsäure gering und wir schätzen die Menge des Paraxyloles im Gemisch mit Isoxylyl höchstens zu 5 pCt., um so mehr, als ja bekanntlich das Paraxylyl leichter oxydirbar ist, als Isoxylyl.

Wir haben endlich einen letzten Weg eingeschlagen, um auf andere Weise zu prüfen, ob in den durch Einwirkung von Chloraluminium auf Chlormethyl und Benzol erhaltenen Xylol kein Orthoxylyl enthalten sei. Nach Jacobsen <sup>1)</sup> lösen sich bekanntlich Ortho- und Isoxylyl ziemlich leicht in concentrirter, Paraxylyl dagegen in rauchender Schwefelsäure. Wir behandelten demnach die synthetischen Xylole auf dem Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure; es löste sich fast Alles. Das Ungelöste wurde von rauchender Schwefelsäure aufgenommen, aber die Menge war eine zu minime, als dass wir die Bildung der für die Paraxylylsulfosäure so charakteristischen Krystalle hätten beobachten können und es ist dies eine weitere Bestätigung der bereits angeführten Thatsache, dass das Paraxylyl sich in ganz geringer Menge vorfindet.

Die in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöste Parthie wurde in das Natriumsalz übergeführt; da wir indess keine für das Orthoxylyl charakteristischen Krystalle des orthoxylylsulfosauren Salzes erhalten konnten, verwandelten wir die ganze Menge in die Chloride und mittelst Zinkstaub in die Sulfinsäure and endlich diese durch Behandlung mit einer Lösung von Soda in das Natriumsalz; aber auch hier konnten wir keine charakteristischen Krystalle erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1009.

Diese Untersuchung zeigt demnach, dass die synthetischen Xylole sehr wenig Orthoxylol enthalten, dass aber durch Einwirkung von Chloraluminium auf Chlormethyl und Benzol man fast ausschliesslich Isoxylole, gemischt mit wenig Paraxylole erhält.

Genf, im Juli.

#### 426. W. Zorn: Ueber Diazverbindungen der Fettsäurereihe.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass Nitrosylsilber  $\text{AgNO}^2$ ) mit Leichtigkeit auf organische Halogenverbindungen reagirt und habe ich zunächst die Einwirkung desselben auf Jodäthyl einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Nitrosylsilber wirkt auf Jodäthyl mit solcher Heftigkeit ein, dass selbst bei Anwendung geringer Mengen der unverdünnten Substanzen stets Verpuffung eintritt. Man ist daher genöthigt, zu verdünnen und zwar am besten beide Reagentien, das Jodid mit absolutem Aether, das Silbersalz mit Sand, letzteres um das lästige Zusammenbacken des sich bildenden Jodsilbers zu verhindern. Zweckmässig wendet man nicht grössere Mengen als je 5 g von jeder Substanz an, bei welchem Verhältniss das Silbersalz sich in geringem Ueberschusse befindet. Nach mehrstündigem Stehen unter Kühlung ist die Reaction vollendet und in der ätherischen Lösung kein Jod mehr nachweisbar. Den bei der Reaction entstandenen Körper erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung (am besten durch einen Strom trockener  $\text{CO}_2$ ) als eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem, haftendem, nicht unangenehmen ätherischen Geruch und vollkommen neutraler Reaction; sie löst sich weder in Salzsäure noch Natronlauge. Zur Reinigung wird das Oel mit Wasser gewaschen und rasch mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet.

So behandelt ist die Substanz vollkommen rein; sie muss aber in diesem Zustande mit grosser Vorsicht behandelt werden, da ihre explosiven Eigenschaften denen des Chlorstickstoffs nur wenig nachstehen.

Sie explodirt mit der grössten Heftigkeit sowohl durch geringe Temperaturerhöhung (so in einem Falle bei  $45^\circ$ ), wie durch Schlag und noch weit geringere mechanische Erschütterung (beispielsweise durch das Umkippen eines 3 cm hohen Analysenfläschchens). Quantitäten von weniger als einem halben Milligramm, in Capillaren aufge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1306.

<sup>2)</sup> Ibid. sowie van der Plaats, diese Berichte X, 1507.