

Neben dem Anhydrolupininplatinchlorid habe ich noch eine geringe Menge eines andern in hellgelben, rundlichen Formen sich auscheidenden Platinsalzes beobachtet, über das ich vielleicht nähere Mittheilungen mache, wenn mich die Kenntniss seiner Entstehungsbedingungen in Besitz einer grösseren Menge von Material setzt.

Halle a. S., März 1882.

Laboratorium der agric.-chem Versuchsstation.

132. Franz Meyer: Ueber die aus den Xylole und Phtalsäureanhydrid entstehenden Säuren.

(Eingegangen am 14. März.)

In Fortsetzung der letzten Frühling von den Herren Friedel und Crafts veröffentlichten Arbeit über Toluyl- und Duroylbenzoösäure¹⁾ habe ich die Säuren studirt, welche bei Einwirkung der Xylole, von Mesitylen und Pseudocumol auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chloraluminium entstehen.

Bei denselben macht die Bezeichnung einige Schwierigkeiten. Die einfachen Säuren lassen sich allenfalls noch analog der Benzoylbenzoösäure benennen, z. B. als:

Paraxyloylorthobenzoösäure,

Xyloylorthobenzoösäure u. s. w.

entsprechend der Zerlegung durch schmelzendes Kali in:

Paraxylylsäure und Benzoösäure,

gewöhnliche Xylylsäure und Benzoösäure u. s. w.

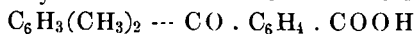
Bei der aus Durol entstehenden Säure lässt sich eine solche Namenbildung nicht durchführen, da man nicht weiss, von welcher Säure das in die Benzoösäure eingetretene Radical sich herleitet, indem beim Schmelzen mit Kalihydrat nach den Beobachtungen der Herren Friedel und Crafts der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

Es ist daher vorzuziehen, die Namen der Synthese entsprechend zu bilden und schlage ich — den freundlichen Rath des Herrn Professor Crafts befolgend — vor, die einwerthige sich von der Phtalsäure herleitende Gruppe $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ mit dem Namen

Phtaloyl, der wohl kaum mit Phtalyl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \cdots \\ \vdots \\ \text{CO} \cdots \end{matrix}$ verwechselt werden kann, zu bezeichnen. Die neuen Säuren sind dann zu betrachten als Kohlenwasserstoffe, in welche die Gruppe $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ eingeführt ist.

¹⁾ Comptes rendus 92, 833.

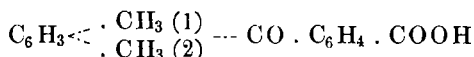
Die aus den Xylole entstehenden Säuren von folgender Formel:



wären als Phtaloylxylole oder, um den Säurecharakter auszudrücken, als Xylophthaloylsäuren zu bezeichnen.

Ich beschreibe an dieser Stelle kurz die folgenden Säuren, über die und deren Derivate ich in Bälde in Liebigs Annalen berichten werde.

1. Orthoxylophthaloylsäure



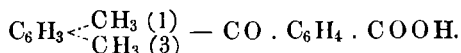
aus Orthoxylole und Phtalsäureanhydrid.

Sie wird aus ihren Salzen als dickflüssiges, bald erstarrendes Oel ausgefällt, schmilzt sehr leicht unter Wasser und ist in demselben in ansehnlichen Mengen löslich. Beim Erkalten krystallisirt sie in mikroskopischen Prismen; aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in schiefwinkligen Tafeln.

Die Säure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser; längere Zeit bis 140° getrocknet, schmilzt sie bei 161.5°. Die Analysen der freien Säure sowohl als die der Salze stimmen für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Mit kaustischem Kali geschmolzen zerfällt die Orthoxylophthaloylsäure in Benzoesäure und Paraxylylsäure (letztere schmolz bei 161—162° und kochte ungefähr bei 280°) und ist die Stellung der 3 Gruppen im Xylole Kern somit 1. 3. 4, wobei Phtaloyl in 1 gesetzt ist.

2. Metaxylophthaloylsäure



Als die besten Bedingungen zur Darstellung dieser Säure fand ich folgende:

1 Theil Phtalsäureanhydrid wurde unter Erwärmen in 3 Theilen Metaxylole gelöst, nach und nach 1½ Theile Chloraluminium eingetragen und etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (90—95 pCt. Ausbeute).

Ganz gleich wurde auch verfahren bei der Orthoxylole- und bei der Paraxylophthaloylsäure. Bis zum Siedepunkt des Xylole zu erhitzen ist zu vermeiden.

Die Säure schmilzt sehr leicht unter Wasser und ist in demselben nur wenig löslich; in kaltem Wasser ist sie unlöslich. Aus verdünnter, warmer mit Alkohol versetzter Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, krystallisirt sie in feinen Nadeln. In concentrirtem Alkohol, Benzol u. s. w. ist sie sehr löslich; aus concentrirter Essigsäure krystallisirt sie in büschelig vereinigten langen Nadeln.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Säure in Benzoesäure und gewöhnliche 1. 2. 4 Xylylsäure vom Schmelzpunkt

126°, welche beide von einander durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren und Sublimieren getrennt wurden.

Die Stellung der 3 Gruppen im Xylolkern ist somit 1.2.4 (Phthaloyl in 1).

Es ist dies insofern interessant, als Ador und ich¹⁾ seiner Zeit bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Metaxylyl in Gegenwart von Chloraluminium ebenfalls die 1.2.4 Xylylsäure erhalten hatten.

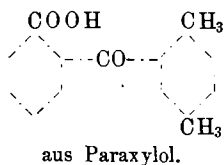
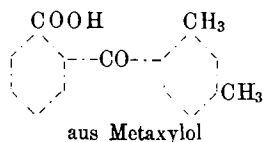
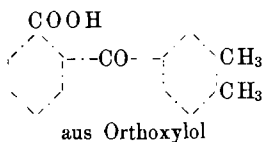
3. Paraxylylphthaloylsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} < C H_3 (1) \\ < C H_3 (4) \end{matrix} \text{---} C H . C_6 H_4$

COOH, aus Paraxylyl und Phthalsäureanhydrid.

Säuren fällen sie aus ihren Salzen in Flocken, die sich sehr bald ballen und schleimige Consistenz annehmen. Gut getrocknet erstarrt sie nach längerem Stehen zu einer glasigen Masse. Unter Wasser schmilzt sie leicht und ist darin bloss in Spuren löslich. In Alkohol, Benzol u. s. w. ist sie leicht löslich, kann aber nicht krystallisiert erhalten werden.

Die 4 im Paraxylylkern vorhandenen disponiblen Plätze sind gleichwerthig und war für die Säurebildung bloss eine Möglichkeit. Ich habe sie dennoch zersetzt durch Schmelzen mit KOH und erhielt Benzoësäure und die seither von Jacobsen²⁾ untersuchte Isoxylylsäure.

Wie aus Obigem hervorgeht, haben die 3 untersuchten Säuren folgende Constitution:



Ueber die Pseudocumolphthaloylsäure, $C_{17}H_{16}O_3$, Schmelzpunkt 146.5°, welche in analoger Weise entsteht, werde ich in einem der nächsten Hefte berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1968.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2110.