

349. Br. Radziszewski und P. Wispek: Ueber einige Derivate der drei isomeren Xylole.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Seitdem R. Fittig in seinen ausgezeichneten Arbeiten nachgewiesen hat, dass Xylol in drei isomeren Formen auftritt, liegen nur wenige Untersuchungen über die Substitutionsprodukte in den Seitenketten reiner Xylole vor. Vollrath¹⁾, Lauth und Grimaux²⁾, Biedermann³⁾ und Klippert⁴⁾ haben nur mit käuflichem Xylol gearbeitet. Erst Gundelach⁵⁾ und B. Ráymann⁶⁾ machten ihre Untersuchungen mit reinem Meta- und Orthoxylole. — Dieser Zustand der Xylolderivate machte es wünschenswerth, reine Kohlenwasserstoffe darzustellen und aus diesen die entsprechenden Derivate zu erhalten.

A. Derivate des Paraxylole.

Das reine Paraxylole wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode aus *p*-Dibrombenzol dargestellt und durch Ausfrierenlassen in einer Kältemischung von den flüssigen Beimengungen vollständig getrennt.

Paraxylylbromid⁷⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{p-CH}_2\text{Br} \end{matrix}$, erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Paraxylole. Bildet, durch die Destillation gereinigt, farblose, lange Nadeln, vom Schmp. + 31° C. und Sdp. 218—220° (bei 740 mm B.). In siedendem Aether und Chloroform sehr leicht löslich; scheidet sich aus diesen Lösungen im kompakten, undeutlich krystallinischen Zustande aus. Aus alkoholischer Lösung scheidet es sich als eine farblose, schwere Flüssigkeit, die zum Krystallisiren nicht gebracht werden konnte. Besitzt einen aromatischen, die Augen- und Nasenschleimbäute sehr stark angreifenden Geruch. 0.3300 g Substanz gaben 0.3390 g Bromsilber, d. h. 43.69 pCt. Brom, berechnet 43.24 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 216.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 115 u. 155, 338.

³⁾ Diese Berichte V, 702.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1766.

⁵⁾ Compt. rend. 82, 1444.

⁶⁾ Diese Berichte X, 95; Jahresbericht 1876, 390; 1877, 620.

⁷⁾ Golegentlich sei hier bemerkt, dass die Benennung »Tolyl« nicht ganz passend ist, wie schon in dem Jahresbericht 1866, 605, hervorgehoben wurde, und dass dieses Radikal besser mit dem Namen »Xylol« bezeichnet werden könnte. Die Untersuchungen über Derivate des Mesityls und Cumyls sind schon von einem von uns in Angriff genommen worden.

Paraxylylenbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{ Br} \\ \text{CH}_2 \text{ Br} \end{smallmatrix}$, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids erhalten, durch Destillation und fraktionirte Krystallisation aus siedendem Aether gereinigt, bildet, aus heissem Chloroform krystallisirt, farblose, flache Säulen, die bei 140° schmelzen und bei etwa $240\text{--}250^\circ$ C. sieden. In siedendem Chloroform leicht, in kaltem Aether schwer löslich. 100 Theile Aether, bei 20° C. lösen 2.65 Theile. Seine Darstellung ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn die Dämpfe des beigemengten Monobromids greifen die Augen heftig an. 0.2699 g Substanz gaben 0.3838 g Bromsilber, d. h. 60.50 pCt. Brom, berechnet 60.60 pCt. Brom.

Paratoluylessigsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{p-CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{ CO}_2 \text{ H} \end{smallmatrix}$. Durch Einwirkung von Cyankalium auf *p*-Xylylbromid und Zersetzung des gebildeten Nitrils mit Kaliumhydroxyd erhalten, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. $+ 89^\circ$ C. In kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Aus concentrirten, heissen, wässerigen Lösungen krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die der Phenyllessigsäure sehr ähnlich sehen.

1. 0.2395 g gaben 0.6303 g Kohlensäure und 0.1530 g Wasser.

2. 0.1874 » » 0.4927 » » » 0.1204 » »

	Berechnet	Gefunden	
C ₉	72.00	71.77	71.71 pCt.
H ₁₀	6.66	7.09	7.14 »
O ₂	21.34	—	— »
	100.00		

Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_2$, bildet einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Erkalten in schönen, glänzenden, dünnen Nadeln krystallisirt. Das Bleisalz bildet einen weissen, käsigen, das Kupfersalz einen hellgrünen und das Eisenoxydsalz einen röthlichgelben Niederschlag.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Marmor dargestellt, krystallisirt aus concentrirter Lösung bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die sternartig zusammen schiessen. — Das Salz verlor im Wasserbade 3 Moleküle Wasser.

0.4188 g verloren 0.0568 g Wasser, d. h. 13.56 pCt., berechnet 13.77 pCt.; 0.1625 g wasserfreier Substanz gaben 0.0280 g Calciumoxyd, d. h. 12.30 pCt. Calcium, berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 1 Molekül Wasser, denn 0.3351 g, nach längerem Stehen über Schwefelsäure, verloren bei 100° 0.0330 g Wasser, d. h. 9.29 pCt., berechnet für das Salz $+ 2H_2O$ — 9.62 pCt.

Paraxylyläthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{---OC}_2\text{H}_5$, durch Kochen des *p*-Xylylbromids mit alkoholischer Kalilösung erhalten, bildet eine farblose, dem Benzylalkohol ähnliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 203°C . siedet (740 mm Bar.) und ein spezifisches Gewicht von 0.9304 g bei 17°C . besitzt.

0.1915 g gaben 0.5603 g Kohlensäure und 0.1698 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	80.00	79.79 pCt.
H_{14}	9.33	9.85 »
O	10.67	— »

B. Derivate des Metaxylois.

Der reine Kohlenwasserstoff wurde aus dem von Kahlbaum bezogenen, käuflichen Xylol dargestellt.

Zur Trennung der drei isomeren Xylole ist der von Jacobsen¹⁾ angegebene Weg eingeschlagen worden. Es erwies sich jedoch dabei, dass dieses Xylol kein Orthoxylole und nur geringe Mengen von Paraxylole neben einer grösseren Quantität von Paraffinen enthält, und folglich grösstentheils aus Metaxylole bestand. Der reine Kohlenwasserstoff siedete genau bei 139°C .

Metaxylylbromid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{m-CH}_2 \end{matrix} \text{Br}$. Auf ähnliche Weise wie die Paraverbindung erhalten; die Dibromverbindung entsteht dabei in sehr kleiner Menge, während sie beim Bromiren von Para- und Orthoxylole stets in grösseren Quantitäten auftritt. Es ist eine wasserhelle lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft bald grünlich und braun wird. Ihr Siedepunkt liegt bei 215°C . (735 mm Bar.), das spezifische Gewicht beträgt 1.3711 bei 23°C . Ihre Dämpfe reizen die Augen heftig zu Thränen.

Metaxylylenbromid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{C} \\ \text{m-CH}_2 \end{matrix}$. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids erhalten, bildet, aus Chloroform krystallisiert, farblose, flache Säulen, die der Paraverbindung sehr ähnlich aussehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 140 — 141°C ., der Siedepunkt bei 240 — 250°C . Mit Chromsäuremischung oxydirt lieferte das Dibromid nur reine Isophthalsäure. In heissem Chloroform sehr leicht löslich; in kaltem Aether sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich. 100 Theile Aether lösen bei 20°C . 2.3 pCt. Seine Reindarstellung ist mit denselben Schwierigkeiten verbunden wie die des Paradiibromids; dasselbe gilt auch vom Orthoxylylenbromid.

¹⁾ Diese Berichte X, 1009.

0.2860 g gaben 0.4034 Bromsilber, d. h. 60.03 pCt. Brom, berechnet 60.6 pCt.

Metatoluylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \leftarrow m-CH_2CO_2H \end{matrix}$. Darstellung ähnlich der Parasäure. Atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54° C. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

- 1) 0.2244 g gaben 0.5874 g Kohlensäure und 0.1391 g Wasser
 2) 0.2206 g » 0.5864 g » » 0.1386 g »
 3) 0.1717 g » verloren 0.1083 g »

	Berechnet		Gefunden		
	I.		I.	II.	III.
C ₉	72.00		71.40	72.24	— pCt.
H ₁₀	6.66		6.88	6.98	7.00 »
O ₂	21.34		—	—	— »

Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

0.2103 g gaben 0.0885 g Silber, d. h. 42.10 pCt. Silber; berechnet 42.02 pCt.

Die Blei-, Kupfer- und Eisenoxydsalze sind denen der Parasäure vollkommen ähnlich.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in seidenglänzenden Nadeln, die warzenförmige Aggregate bilden.

0.4413 g verloren im Wasserbade 0.0590 g Wasser, d. h. 13.37 pCt. Wasser; berechnet für 3 Aq. 13.77 pCt. Wasser.

0.1135 g des trockenen Salzes gaben 0.0192 g Calciumoxyd d. h. 12.08 pCt. Calcium; berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 1½ Moleküle Wasser.

0.3977 g verloren im Wasserbade 0.0266 g Wasser, d. h. gefunden 6.68 pCt. Wasser, berechnet für $(C_9H_9O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O = 7.12$ pCt.

Metaxylyläthyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \leftarrow m-CH_2 \dots O C_2H_5 \end{matrix}$, ist eine farblose Flüssigkeit¹⁾, welche bei 202° C. (740 mm Bar.) siedet und ein specifisches Gewicht von 0.9302 g bei 17° C. besitzt.

0.1845 g gaben 0.5420 g Kohlensäure und 0.1622 g Wasser. Berechnet 80.00 pCt. Kohlenstoff und 9.33 pCt. Wasserstoff. Gefunden 80.10 pCt. Kohlenstoff und 9.75 pCt. Wasserstoff.

¹⁾ In den Jahresberichten 1876, S. 391, wird der Schmelzpunkt des Orthoxylyläthyläthers zu 109° und in Kekulé's Chemie d. arom. Verb. Bd. II, S. 53 zu 103° C. angegeben. Berücksichtigt man aber, dass sowohl der Para- als auch der Metaäther flüssig sind und auch sehr nahe liegende Siedepunkte 203 und 202° besitzen, so muss man annehmen, dass die obigen Angaben über den Orthoäther nicht richtig sind und dass auch der Orthoäther flüssig ist.

Metaxylylessigsäureäther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} m\text{-CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{O}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 226° siedet und einen aromatischen Geruch besitzt. Im Uebrigen stimmen seine Eigenschaften mit denen von Vollrath angegebenen (Ann. Chem. Pharm. 144, 261) vollkommen überein.

Metaxylylalkohol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{CH}_2\text{OH}$, durch Verseifen voriger Verbindung erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche. Siedepunkt 215° (740 mm Bar.), spezifisches Gewicht 0.9157 bei 17° C.

0.2338 g gaben 0.6728 g Kohlensäure und 0.1788 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	78.68	78.49 pCt.
H ₁₀	8.19	8.46 »
O	13.13	— »

C. Derivate des Orthoxykols.

Das Orthoxykol wurde synthetisch aus dem mit Natrium gereinigten Orthobromtoluol dargestellt.

Orthoxylylbromid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} o\text{-CH}_2\text{Br}$. Farblose Flüssigkeit. Siedet bei $216\text{---}217^\circ$ (742 mm), spezifisches Gewicht 1.3811 bei 23° C.

Orthoxylylenbromid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix}$, bildet sich reichlich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids. Krystallisirt aus Chloroform in farblosen, flachen Säulen, die bei $143\text{---}143.5^\circ$ schmelzen. Siedet bei $240\text{---}250^\circ$ C., wobei es sich gegen Ende der Destillation ein wenig zersetzt. In kaltem Aether schwer löslich. 100 Theile Aether lösen bei 20° C. 2.07 pCt. 0.2346 g gaben 0.3011 g AgBr, d. h. 60.10 pCt. Br, berechnet 60.60 pCt. Br.

Orthotoluyllessigsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} o\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Schmelzpunkt $85.5\text{---}86^\circ$ C. Diese Säure enthielt jedoch Spuren von Parasäure, denn vermittelst übermangansaurem Kali oxydirt, gab sie neben viel Phtalsäure auch Spuren von Terephtalsäure.

0.2202 g gaben 0.5793 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser. Berechnet 72.0 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff; gefunden 71.71 pCt. Kohlenstoff und 7.23 pCt. Wasserstoff.

0.2098 g Silbersalz im Sauerstoffe verbrannt gaben 0.3216 g Kohlensäure, 0.0698 g Wasser und 0.0884 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
C ₉	42.02	41.80 pCt.
H ₉	3.50	3.69 »
Ag	42.02	42.13 »
O ₂	12.46	— »

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in Blättchen krystallisirt.

Die Blei-, Kupfer- und Eisensalze sind der Para- und Metasäure vollkommen ähnlich.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet sternartig vereinigte, seidenglänzende Nadeln.

0.3199 g verloren im Wasserbade 0.0566 g Wasser. Gefunden 18.00 pCt., berechnet für $4H_2O$ 17.56 pCt. Wasser.

0.0728 g des trockenen Salzes gaben 0.0119 g CaO. Gefunden 11.67 pCt. Calcium, berechnet 11.83 pCt. Calcium.

Ueber Schwefelsäure verliert das Calciumsalz 3 Moleküle Wasser. Berechnet für 1 Molekül Wasser 11.24 pCt., gefunden 11.02 pCt., 11.27 pCt. und 11.42 pCt.

Lemberg, im Juli 1882, Universitätslaboratorium.