

385. Evan Gunter: Ueber Bromxylylsäure und Oxyxylylsäure.

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

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

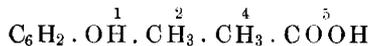
Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die von Süssenguth dargestellte »Monobrompseudocumolsäure« (Ann. Chem. Pharm. 215, p. 244) näher zu untersuchen, namentlich deren Constitution festzustellen und die sich ableitende Oxysäure darzustellen.

Obwohl meine Arbeit noch nicht völlig zum Abschluss gelangt ist, erlaube ich mir jetzt schon der Gesellschaft einige Mittheilungen daraus zu machen, um mir die weitere Bearbeitung dieses Kapitels zu reserviren.

Süssenguth's »Monobrompseudocumolsäure« ist eine »Bromxylylsäure«. Sie giebt mit Natriumamalgam »Xylylsäure«. (Diese Säure schmolz bei 126° und lieferte beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° »Metaxylyl«, welches durch sein bei 176° schmelzendes Trinitroderivat identificirt wurde.) Mit der »Monobrompseudocumolsäure« ist die bei 174° schmelzende Monobromxylylsäure identisch, welche durch Bromiren von Xylylsäure in Eisessig gewonnen wird.

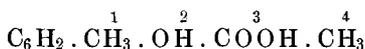
Beim möglichst gelinden Schmelzen der »Monobrompseudocumolsäure« mit Kaliumhydroxyd (nämlich Erhitzen bis zur eben eintretenden heftigen Reaktion und sofortiges Mässigen der letzteren durch bereit gehaltenes Kaliumhydroxyd) wird wesentlich eine bei 170.5° schmelzende, Eisenchlorid nicht bläuende, mit Wasserdämpfen nur spurweise flüchtige Oxysäure (A) gebildet. Daneben entsteht aber eine eisenbläuende, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Oxysäure (B), die bei circa 144° schmilzt, und endlich (wenigstens mitunter) eine aus Wasser sehr schön krystallisirende, bei 153° schmelzende Oxysäure (C), die Eisenchlorid nicht bläut.

Oxysäure (A), Schmelzpunkt 170.5°, wird durch Salzsäure bei 200—210° nicht gespalten. Wenn sie normal aus der Monobromxylylsäure entstanden ist, die sich aus Monobrompseudocumol bilden kann, muss sie die Constitution



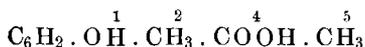
besitzen.

Oxysäure (B), vom ungefähren Schmelzpunkt 144°, bläut sich mit Eisenchlorid und wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° vollständig in Kohlensäure und Paraxylenol gespalten. Danach muss ihr die Constitution



zukommen.

Aus der Oxysäure (C), Schmelzpunkt 153° , wird durch Salzsäure bei $200\text{--}210^\circ$ Paraxylenol abgespalten. Danach müsste man dieser nicht eisenbläuenden Säure die Constitution



zuschreiben. Bei dieser nie ganz vollständigen Spaltung treten indess Anomalien auf, die noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Ich muss hiernach entweder annehmen, dass bei der allerdings auffallend heftigen Einwirkung des schmelzenden Kaliumhydroxyds auf die Bromxylylsäure intermolekulare Umlagerungen stattfinden, oder dass die Bromxylylsäure noch isomere Säuren beigemischt enthielt. Letzteres ist freilich kaum denkbar, da die Säure durchaus constant bei 174° schmolz und ein ganz homogenes, gut krystallisirendes Baryum- resp. Calciumsalz bildete.

Eine Monobromparaxylylsäure erhielt ich durch Bromiren der Paraxylylsäure; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, Schmelzpunkt 189° , leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Baryumsalz krystallisirt in derben, zu Drusen vereinigten weissen Nadeln, mässig leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz in büschelförmigen farblosen, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen.

Cadmiumsalz in Wasser leicht löslichen flachen weissen Prismen.

Kaliumsalz in Wasser leicht löslichen zusammenhängenden kleinen Nadeln und Kupfersalz in kleinen hellblauen rhombischen Tafeln.

Zur Beendigung dieser bisher zu keinem Abschluss gekommenen Arbeiten wird es nothwendig sein, die Oxyxylylsäuren auch auf anderem Wege zu gewinnen. Ich beabsichtige, zunächst Nitropseudocumol zu oxydiren, die entstandenen Nitrosäuren eventuell zu trennen und in die Oxyxylylsäuren überzuführen.