

## 429. Georg Leser: Ueber einige Derivate des Orthoxylyls.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

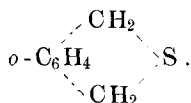
## 1. Xylylsulfid.

Orthoxylylenbromid<sup>1)</sup> wird in Alkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschusse einer gesättigten wässrigen Lösung von Schwefelkalium so lange am aufsteigendem Kühler gekocht, bis der Geruch nach Xylylenbromid verschwunden ist. Die erhaltene Lösung wird im Wasserdampfstrom destillirt, wobei zunächst der Alkohol, dann zugleich mit den Wasserdämpfen eine reichliche Menge eines farblosen Oeles übergeht, welches, wenn man bei Wintertemperatur arbeitet, im Kühler und in der Vorlage zu grossen Krystallen erstarrt. Der Körper wird zum Zwecke der Reinigung in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether hierauf abgedampft und das erhaltene Oel im Vacuum über Natronkalk noch einige Zeit getrocknet.

Die Analyse des so vorbereiteten Körpers gab folgende Zahlen:

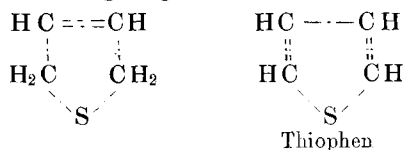
	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> J
C	70.58	70.41 pCt.
H	5.88	5.86 »
J	22.90	23.58 »

Die Verbindung ist demnach aufzufassen als ein Xylylsulfid von der Formel:



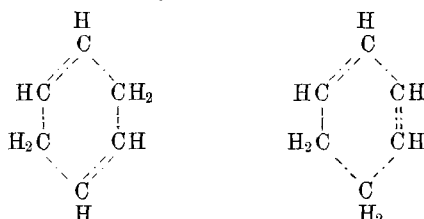
Dieselbe stellt ein farbloses, stark nach Merkaptan riechendes, nicht unzersetzt destillirbares Oel dar, welches etwas über 0° zu grossen Krystallen erstarrt. Beim Aufbewahren verwandelt sich der Körper rasch in ein schwarzes Harz; besonders rasch erfolgt die Zersetzung beim Stehen des Körpers über Schwefelsäure.

Denkt man sich im Xylylsulfid den Benzolring entfernt, so erhält man einen schwefelhaltigen Ring von der Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S, welcher in einer nahen Beziehung zum Thiophen steht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



1) Diese Berichte XVII, 122.

Derselbe hat die Zusammensetzung eines Dihydrothiophens, weicht indessen in Bezug auf seine Constitution von dem letzteren durch eine verschiedene Stellung der doppelten Bindung zum Schwefelatom ab. Die Beziehungen dieses im isolirten Zustande noch nicht bekannten Körpers zum Dihydrothiophen sind daher dieselben, wie die des von Kekulé als Muttersubstanz des Terpentinsöls betrachteten Kohlenwasserstoffs,  $C_6H_8$ , zum Dihydrobenzol:



Kekulé's Kohlenwasserstoff.

Dihydrobenzol.

Ein eingehenderes Studium des Xylylsulfids dürfte daher wohl von allgemeinerem Interesse sein.

## 2. Diäthyläther des Phtalalkohols.

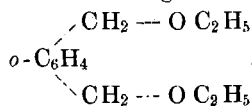
Orthoxylylenbromid, in Alkohol gelöst, wird mit einem grossen Ueberschusse von alkoholischem Kali am Rückflusskühler 1—1½ Stunden gekocht. Hierauf wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, und das ausgeschiedene Oel entweder mit Aether ausgeschüttelt oder vortheilhafter mit Wasserdampf überdestillirt.

Man erhält so ein leichtes, farbloses, sehr angenehm riechendes Oel, welches bei 247—249° (bei 720 mm Druck) unzersetzt siedet.

Die Analyse des Körpers gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$
C	74.10	74.22 pCt.
H	9.25	9.27 »

Der Körper ist demnach aufzufassen als der Diäthyläther des Phtalalkohols von der Zusammensetzung:



## 3. Diphenyl-*o*-Xylylendiamin.

Reines Anilin reagirt schon in der Kälte ausserordentlich heftig mit Xylylenbromid.

Zur Darstellung des Diphenyl-*o*-xylylendiamins verfährt man zweckmässig so, dass man das Dibromid mit einem grossen Ueber-

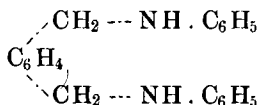
schuss von Anilin, in Alkohol gelöst, mit aufsteigendem Kühler etwa eine Stunde kocht, wobei sich das Gemenge tief dunkelblau färbt. Hierauf giesst man das Reaktionsprodukt in viel Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen, ziemlich dunkel gefärbten Niederschlag ab und wäscht längere Zeit mit Wasser, schliesslich mit wässrigem Alkohol.

Zum Zwecke der Reinigung, insbesondere aber, um etwa noch vorhandenes Dibromid zu entfernen, löst man den erhaltenen Körper in concentrirter Salzsäure, filtrirt die Lösung und fällt mit verdünnter Natronlauge den Körper wieder aus. Schliesslich krystallisirt man aus Alkohol um und erhält so den Körper in kleinen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 172°.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
C	83.33	83.66 pCt.
H	6.94	7.06 »

Die Verbindung ist demnach aufzufassen als das Diphenyl-*o*-xylylendiamin:



Das Diphenyl-*o*-xylylendiamin ist eine schwache Base; aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser gefällt.

#### 4. Orthoxylylendijodid.

Das Orthoxylylendijodid kann man erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von *o*-Xylylendibromid mit überschüssigem Jodkalium. Die Umwandlung geschieht jedoch nicht vollkommen, weshalb auch die erhaltenen analytischen Resultate mit den berechneten Werthen schlecht übereinstimmen.

Zweckmässiger verfährt man zur Darstellung des Orthoxylylendijodids so, dass man Phtalalkohol mit rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor etwa eine Stunde kocht.

Man verdünnt nun mit Wasser, entfernt das überschüssige Jod mit schwefliger Säure und zieht das ausgeschiedene Jodid mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in gelblichen, prachtvoll ausgebildeten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 109—110°. Eine Jodbestimmung ergab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> J <sub>2</sub>
J	70.78	70.95 pCt.

München, im Juli 1884.