

kreises besteht in dem eben gegebenen »Satz von der physikalischen Bindung«, welcher also das Grundgesetz von der gemischten Krystallisation als besonderen Fall mit einschliesst. Wie dieses eine Orientirung in dem Gebiete der Erscheinungen des gemischten Krystallisirens ermöglicht, so jener eine solche in dem Gesamtgebiete der, die Vorgänge der gemischten Krystallisation mit einschliessenden physikalischen Bindungen fester Stoffe.

Bonn, 10. September 1884, Laboratorium des Verfassers.

### 521. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Orthoxylols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 22. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Orthoxylols sind bisher nur solche dargestellt worden, bei welchen die Substitution in den Seitenketten stattgefunden hat<sup>1)</sup>. Die folgende Mittheilung bezieht sich auf die beim Bromiren des Orthoxylols in der Kälte entstehenden, im Benzolring substituirten Bromderivate.

#### Monobromorthoxylol.

Als ich käufliches Orthoxylol in der Kälte unter Zusatz von Jod mit der berechneten Menge Brom behandelte und das in gewöhnlicher Weise gereinigte Produkt der Destillation unterwarf, resultirte wesentlich eine constant bei 214<sup>o</sup> siedende Flüssigkeit. Nach ihrem Bromgehalt (gefunden 43.34 pCt. und 43.27 pCt. Brom anstatt 43.24 pCt.) musste sie ein Monobromderivat oder ein Gemenge verschiedener Monobromderivate sein. Die Leichtigkeit, mit der sie sich auf einen anscheinend ganz constanten Siedepunkt bringen liess, sprach für die Einheitlichkeit der Substanz. Um diese ausser Zweifel zu stellen, wurde die Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Dabei ergab sich aber, dass, während die ursprüngliche Flüssigkeit selbst bei — 20<sup>o</sup> flüssig blieb, der bis zuletzt ungelöst bleibende Antheil schon bei — 10 bis — 15<sup>o</sup> kry-

<sup>1)</sup> Orthoxylylchlorid und Orthoxylylenchlorid: Rayman, diese Berichte X, 95; Orthoxylylbromid und Orthoxylylenbromid: Radziszewski und Wispeck, diese Berichte XV, 1747.

stallinisch erstarrte, ohne übrigens seinen Siedepunkt verändert zu haben. Entweder mussten sich somit beide möglichen Monobromorthoxylole gebildet haben, oder das käufliche Orthoxylole musste noch mit geringen Mengen seiner Isomeren verunreinigt gewesen sein.

Um hierüber zu entscheiden, stellte ich aus grösseren Mengen (über 700 g) des rohen, bei 214<sup>0</sup> siedenden Monobromderivats die Sulfonsäuren dar, um an deren Salzen eine vollständige Trennung durchzuführen und die verschiedenen reinen Monobromxylole daraus wieder abzuscheiden.

Gewöhnliche Schwefelsäure griff das Rohprodukt selbst bei 100<sup>0</sup> nur sehr langsam an, von schwach rauchender Schwefelsäure wurde dasselbe aber beim Erwärmen leicht und vollständig gelöst. Durch Zusatz der geeigneten Menge Wasser wurden die Monobromxylolsulfonsäuren als schön krystallisirte, in kalter, verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Masse ausgeschieden, von der die überschüssige Schwefelsäure fast vollständig abgesogen werden konnte.

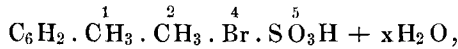
Jene Krystallmasse wurde in Baryumsalz übergeführt. Als wesentliches Hauptprodukt resultirte ein Baryumsalz A, welches beim Erkalten seiner Lösung sehr schön in grossen, harten Prismen krystallisirte. Beigemengt war ihm in geringer Menge ein namentlich in der Hitze noch schwerer lösliches Baryumsalz oder Baryumsalzgemeuge B, welches sich grossentheils schon während des Verdampfens in Siedehitze als schaumige Haut an der Oberfläche, zum anderen Theil während des Erkaltes in Form sehr kleiner Schuppen zwischen den grossen Krystallen von A ausschied. Durch Abspülen mit kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren konnte A sehr leicht ganz vollständig von B und andererseits B ziemlich vollständig von A befreit werden. Auf das Salz B wird später zurückgekommen. Das Hauptprodukt A wurde in Natriumsalz übergeführt und aus diesem durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200<sup>0</sup> das Monobromxylole abgespalten. Ich bezeichne in Nachfolgendem die so erhaltenen Verbindungen von vornherein mit den Formeln, die ihnen nach dem Ergebniss der weiteren Untersuchung beigelegt werden müssen.

Monobromorthoxylole,  $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Br$ , flüssig, aber unter 0<sup>0</sup> zu einer langfaserig krystallinischen Masse erstarrend.

Schmelzp. — 0.2<sup>0</sup>, Siedep. 214.5<sup>0</sup> bei 760 mm<sup>1)</sup>, spezifisches Gewicht 1.3693 bei  $\frac{15^0}{15^0}$ .

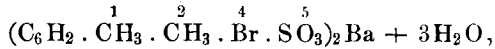
<sup>1)</sup> Quecksilberfaden, wie bei allen Temperaturbestimmungen, ganz eintauchend.

Monobromorthoxylolsulfosäure,



langstrahlig krystallisirte Masse, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kalter, mässig verdünnter Schwefelsäure.

Monobromorthoxylolsulfonsaures Baryum,



ziemlich lange, derbe, harte Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem viel reichlicher löslich.

Das entsprechende Natriumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten in oft mehr als fingerlangen, feinen Nadeln, welche als weiche, asbestartige Masse die ganze Flüssigkeit durchsetzen. (Der Wasserverlust des lufttrocknen Salzes bei 130—155° wurde in drei Versuchen zu 8.58, 8.68 und 8.62 pCt. bestimmt, während sich für  $1\frac{1}{2}\text{HO}$  8.60 pCt. berechnen.

Das Kaliumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in dünnen, glasglänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Das Amid,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem nur mässig leicht löslich. Es scheidet sich beim Erkalten als eine weiche, aus langen, seideglänzenden Nadeln bestehende Masse ab. Aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in langen, haarfeinen Nadeln. Schmelzp. 213°.

Um die Constitution des beschriebenen Monobromorthoxylols zu bestimmen, wurde aus demselben durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam die entsprechende Xylylsäure dargestellt. Dieselbe erwies sich bei der Vergleichung der Calciumsalze und der Bestimmung ihres Schmelzpunktes (164° statt 163°) als Paraxylylsäure<sup>1)</sup>.

Die Constitution der Monobromorthoxylolsulfosäure wurde durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam ermittelt. Beim

<sup>1)</sup> Als Nebenprodukt wurde bei dieser Synthese das entsprechende Quecksilberdiorthoxylol,  $\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \overset{2}{\text{Hg}} \cdot \overset{2}{\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3}$ , erhalten. Dasselbe löst sich schwer in Aether und heissem Alkohol, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. Aus Aether oder siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen, seideweichen Nadeln. Schmelzpunkt 150°. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich grossentheils unverändert destilliren.

Verdampfen der alkalischen Flüssigkeit krystallisierte das charakteristische orthoxylolsulfonsäure Natrium,



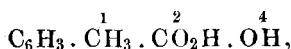
welches das bei 144° schmelzende Orthoxylolsulfamid lieferte<sup>1)</sup>.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1:5) am Rückflusskühler wird das Monobromorthoxylol zu einer Bromorthotoluylsäure oxydirt:

Diese Bromorthotoluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{4}{\text{Br}}$ , ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Sie krystallisirt aus letzterem nur in sehr kleinen Nadeln, aus heissem Alkohol in dichten, sternförmigen Gruppen flacher, seideglänzender Nadeln. Schmelzp. 174—176°.

Ihr Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als eine aus kleinen, wohlausgebildeten, harten Prismen bestehende Krystallmasse ab. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

In der Kalischmelze lieferte diese Bromorthotoluylsäure eine Eisenchlorid nicht bläuende, durch Ueberhitzen mit Salzsäure nicht spaltbare Oxytoluylsäure, welche an ihren Reaktionen und ihrem Schmelzpunkt (172—173°) als Parahomometaoxybenzoesäure,

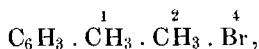


erkannt wurde. Auch auf diesem Wege wurde also ein Beweis für die angegebene Constitution des Monobromorthoxylols geliefert.

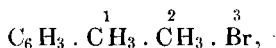
Wird die Monobromorthoxylolsulfonsäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so tritt unvermeidlich unter starker Bräunung der Masse eine augenscheinlich sehr tiefgreifende Zersetzung ein. Es konnte aus der Schmelze weder ein Dihydroxylxylo, noch sonst eine Substanz isolirt werden, die ihrer Constitution nach noch in einfacher Beziehung zu der Bromsulfonsäure gestanden hätte. Dagegen hatte sich in allerdings äusserst geringer Menge die eisenbläuende Oxytoluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{OH}}$  ( $\beta$ -Metahomosalicylsäure, Schmelzp. 168°), gebildet, für deren Entstehung eine »Umlagerung« angenommen werden muss. Es liegt hier also in der That einer jener Fälle vor, wie sie die Kalischmelzung als Mittel zur Constitutionsbestimmung in Misskredit gebracht haben. Wie ich aber hinzusetzen muss, war in diesem Falle der ganze Verlauf der Reaktion ein so augenfällig abnormer, die Ausbeute an dem theoriwidrigen Produkt eine so verschwindend geringe, dass wohl Niemand den Vorgang mit einem in der beabsichtigten Weise normal verlaufenden hätte verwechseln können.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte X, 1012.

Ob neben dem beschriebenen Monobromorthoxylole,



auch das zweite,



entstanden war, musste durch die Untersuchung des oben mit B bezeichneten, schwer löslichen Baryumsalzgemenges entschieden werden.

Schon die fraktionirte Lösung und Wiederausscheidung desselben liess erkennen, dass keine einheitliche Substanz vorlag. Da eine Trennung der gemengten Baryumsalze nicht zu erreichen war, wurden dieselben in die Natriumsalze übergeführt, die sich durch Krystallisiren leicht in reinem Zustande isoliren liessen. Zuerst schied sich in geringer Menge ein gut krystallisirendes Natriumsalz mit einem Molekül Krystallwasser in rhombischen oder sechsseitigen Blättern aus, dann folgte noch eine geringe Ausscheidung des beschriebenen bromorthoxylole-sulfonsauren Salzes und endlich ein leicht lösliches Salz, welches warzenförmige Gruppen sehr feiner Nadeln bildete.

Das letztere Salz erwies sich als dasjenige der Brommetaxylole-sulfonsäure:  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{SO}_3\text{Na}} + \text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>. (Verglichen wurden das bei 194° schmelzende Amid und das Baryumsalz.)

Das in Blättern ebenfalls mit 1H<sub>2</sub>O krystallisirte Natriumsalz lieferte ein in langen, flachen Prismen krystallisirendes, erst bei 206° schmelzendes Sulfamid. Es konnte ein Paraxylole- oder ein zweites Orthoxylole-derivat sein. Um darüber entscheiden zu können, musste ich die noch nicht bekannte Bromparaxylole-sulfonsäure darstellen (siehe unten).

Die Vergleichung der Natrium- und Baryumsalze, sowie der Amide ergab die vollständigste Uebereinstimmung.

Damit war also bewiesen, dass das angewandte käufliche Orthoxylole noch mit einer geringen Menge Metaxylole und mit einer noch geringeren Menge Paraxylole verunreinigt war, dass aber aus dem Orthoxylole beim Bromiren ausser dem beschriebenen Monobromderivat keine Spur des isomeren zweiten entsteht, und dass jenes Monobromderivat beim Lösen in Schwefelsäure nur die eine oben beschriebene Sulfonsäure bildet.

#### Dibromorthoxylole.

Wird reines Monobromorthoxylole unter Jodzusatz in der Kälte mit der berechneten Menge Brom behandelt, so entstehen zwei Dibromderivate, von denen das eine fest, das andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Das erstere lässt sich durch wiederholtes

<sup>1)</sup> S. Weinberg, diese Berichte XI, 1062.

Krystallisiren aus Alkohol sehr leicht rein gewinnen. Die flüssige Verbindung, welche übrigens in nicht viel geringerer Quantität entsteht, als die feste, kann nur bei Verarbeitung ziemlich grosser Mengen vollständig frei von der letzteren erhalten werden. Man deplacirt sie zunächst aus dem grösstentheils krystallinisch erstarrten Rohprodukt durch eiskalten Alkohol, wobei sie sich theils schon als schwere, ölige Schicht ansammelt, theils aus der weingeistigen Schicht durch Wasser gefällt werden kann. Man lässt die durch Destillation vollständig vom Monobromderivat befreite Verbindung in der Kälte erstarren und dann auf einem Saugfilter in möglichst niederer Temperatur wieder flüssig werden. Da das flüssige Dibromorthoxyloil nahe über seinem Erstarrungspunkt nur sehr wenig von dem festen in Lösung hält, so lässt es sich durch öftere Wiederholung jener Operation schliesslich von ganz constantem Schmelzpunkt erhalten.

Das feste Dibromorthoxyloil,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Br^4 \cdot Br^5$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr grossen, rhombischen Blättern, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei  $88^{\circ}$  schmelzen. Es ist in eiskaltem Alkohol sehr schwer, in heissem sehr leicht löslich, löst sich auch sehr leicht in heisser Essigsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen Nadeln ab. Nahe über seinem Schmelzpunkt sublimirt es allmählich in sehr grossen, dünnen Blättern. Siedepunkt  $278^{\circ}$ .

Zur Bestimmung seiner Constitution wurde das feste Dibromorthoxyloil in Quantitäten von je 45 g mit je 90 g Methyljodid, 30 g Natrium und 30 g Benzol am aufsteigenden Kühler im Sieden erhalten. Die Einwirkung begann erst nach Zusatz von einigen Tropfen Essigäther. Das in befriedigender Menge entstandene Tetramethylbenzol war Duroil. (Schmp.  $81^{\circ}$ , Sdp.  $185^{\circ}$ .) Die als Nebenprodukte auftretenden flüssigen Kohlenwasserstoffe waren, wie sich aus der Untersuchung ihrer Sulfamide ergab, regenerirtes Orthoxyloil und etwas Pseudocumol.

Das flüssige Dibromorthoxyloil,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot Br^3 \cdot Br^4$  (?), ist auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Es erstarrt in der Kälte zu einer harten Krystallmasse. Schmelzpunkt  $+6.8^{\circ}$ , Siedepunkt  $277^{\circ}$ , specifisches Gewicht 1.7842 bei  $15/15^{\circ}$ .

Auch in dieser Verbindung versuchte ich mittelst der Fittigschen Reaktion die Bromatome durch Methylgruppen zu ersetzen. Der Erfolg war indess ein sehr unvollständiger. Selbst bei tagelangem Erhitzen fand gar keine Einwirkung des Natriums statt. Wiederholter Zusatz von einigen Tropfen Essigäther leitete schliesslich die Reaktion ein, bei der dann aber jedes Mal erhebliche Mengen von Orthoxyloil regenerirt wurden. Der nächst höher siedende Kohlenwasserstoff war

hier nicht Pseudocumol, sondern Hemellithol. (Schmelzpunkt des sehr charakteristischen Sulfamids:  $196^{\circ}$ .) Zwischen  $190$  und  $200^{\circ}$  ging nur noch ein äusserst geringer Antheil des entstandenen Kohlenwasserstoffgemenges über, so dass an eine direkte Reinigung desselben nicht zu denken war. Ich versuchte auch vergeblich, ein Sulfamid von constantem Schmelzpunkt daraus darzustellen. Nur das konnte mit Bestimmtheit ermittelt werden, dass von dem leicht erkennbaren Isodurool, dessen Sulfamid schon bei  $118^{\circ}$  schmilzt, jedenfalls keine Spur entstanden war. Ich halte es darnach für wahrscheinlich, dass dem flüssigen Dibromorthoxylo die oben angegebene Formel zukommt, dass dasselbe also dem noch unbekanntem dritten Tetramethylbenzol entspricht.

#### Tribromorthoxylo.

Bei den verschiedenen Versuchen, welche die Gewinnung eines Tribromderivats aus dem festen oder dem flüssigen Dibromorthoxylo bezweckten, wurde im Wesentlichen stets ein Gemenge von Tetrabromorthoxylo und unangegriffenem Dibromderivat erhalten. Aus dem festen Dibromorthoxylo resultirte indess, namentlich wenn dasselbe mit etwas Jod und nur wenig Eisessig verrieben der langsamen Einwirkung des Broms ausgesetzt wurde, ausserdem in geringer Menge eine schon zwischen  $50$  und  $60^{\circ}$  schmelzende, in Alkohol leicht lösliche und daraus in flachen Nadeln krystallisirende Substanz. Ich musste dieselbe für unreines Tribromorthoxylo halten, vermochte aber nicht, sie auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen. Der Bromgehalt schwankte bei den anscheinend reinsten Antheilen zwischen  $66.8$  und  $68.6$  pCt., während sich für Tribromorthoxylo  $70$  pCt. Brom berechnen.

#### Tetrabromorthoxylo.

Dieses Endprodukt der Einwirkung von Brom auf kaltes Orthoxylo ist in kaltem Alkohol fast garnicht, in heissem sehr schwer löslich, löst sich aber ziemlich leicht in heissen Benzolkohlenwasserstoffen und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei  $262^{\circ}$  und ist in sehr hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung destillirbar.

Die oben erwähnte Monobromparaxyloisulfonsäure entsteht leicht, und zwar ohne gleichzeitige Bildung von Isomeren, beim Schütteln des Monobromparaxylois mit warmer, schwach rauchender Schwefelsäure. Sie krystallisirt nach Wasserzusatz sehr gut in perlmutterglänzenden Blättern oder flachen Nadeln.

Das Natriumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^4 \cdot Br \cdot SO_3^2 Na^? + H_2O$ , krystallisirt unter verschiedenen Bedingungen entweder in langen, dünnen Prismen, oder in rhombischen oder sechsseitigen Blättern. In beiden Formen, deren auffällige Verschiedenheit zunächst das Vorhandensein zweier Sulfonsäuren anzudeuten schien, enthält das Salz 1 Molekül Krystallwasser.

Das Baryumsalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es beim Erkalten entweder in dünnen, sechsseitigen Blättchen, oder in kleinen Prismen. Es ist in beiden Formen wasserfrei.

Das Amid,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^4 \cdot Br \cdot SO_2^2 NH_2^?$ , ist in kaltem Wein- geist schwer, in siedendem sehr leicht löslich. Es krystallisirt in flachen Prismen, die bei  $206^0$  schmelzen.

Das Paraxylo!, welches zur Bromirung verwendet wurde, war gut krystallisirt.<sup>1)</sup> Es schmolz bei  $13-14^0$ . Trotzdem entsprachen die Eigenschaften des Monobromderivats nicht den Angaben von Jannasch (Ann. 171, S. 82), nach welchen sein Siedepunkt bei  $199.5-200.5^0$  und sein Schmelzpunkt bei  $+10^0$  liegen soll, sondern vielmehr den älteren Angaben von Fittig und Jannasch (Ann. 151, S. 283), d. h. es war eine zwischen  $204$  und  $206^0$  siedende Flüssigkeit. Selbst in Kältemischung erstarrte es nicht. Um es im Zustande höchster Reinheit zu erhalten, sprengte ich eine grössere Menge Monobrom- paraxylo!, theils aus dem reinen Natriumsalz, theils aus dem Amid seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure ab.

Das reine Monobromparaxylo! siedet unter einem Druck von  $755$  mm bei  $205.5^0$ . (An demselben Geissler'schen Thermometer siedete Naphtalin unter gleichen Bedingungen bei  $217.5^0$ .) Selbst bei  $-15^0$  erstarrt es nicht.

<sup>1)</sup> Das Paraxylo! wird leicht in sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Es krystallisirt rhombisch, in Formen des Schwerspaths.