

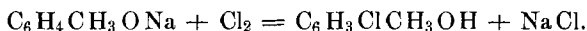
544. C. Schall und Chr. Dralle: Ueber die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf wasserfreies Parakresolnatrium.

(Eingegangen am 29. October.)

Vor kurzem hat der eine von uns eine Arbeit über die Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium veröffentlicht (siehe diese Berichte XVI, 1897). In dem Folgenden haben wir das Studium dieser Reaktion auf Parakresolnatrium unternommen. Wir haben neben Jod auch Chlor und Brom reagiren lassen.

I. Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Die Bereitung des trockenen Parakresolnatriums erfolgt genau in derselben Weise, wie es in der oben citirten Arbeit beim Phenolnatrium angegeben. Während des Chloreinleitens ist beständig umzuschütteln und dabei Kühlung nothwendig. Man erhält 66—70 pCt. rohes Monochlorparakresol (anstatt 131.94 pCt.) und daneben ein Oel, welches unlöslich in Natronlauge, beim Destilliren sich unter Entwicklung von Strömen Salzsäuregas zersetzt. Das Einleiten des Chlors muss bis zu einige Zeit andauernder Salzsäureentwicklung fortgesetzt werden. Die Reaktion verläuft im Wesentlichen nach der Formel:



Die vom Chlornatrium abfiltrirte Schwefelkohlenstofflösung lässt beim Abdestilliren ein braunes Oel zurück, das im Wasserstoffstrome angetrieben die schon erwähnte Ausbeute an rohem Monochlorparakresol lieferte. Dasselbe wurde nach gehörigem Absitzen vom überstehendem Wasser getrennt. Letzterer mit Aether extrahirt lieferte noch eine erhebliche Menge an Monochlorparakresol. Das beim Abfiltriren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Filter Gebliebene wird zweckmässig in Wasser vertheilt, mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand zu dem mit Wasserdampf abzutreibenden Roh-monochlorparakresol gegeben. Die durch letztere Operation gereinigte Substanz ergab bei der Destillation 25 pCt. des Rohproduktes an einem bei 194—196° kochenden Oel, welches mit etwas Parakresol verunreinigt war. Die Trennung von letzterem ist wegen der Nähe der Kochpunkte (Parakresol siedet bei 198° C.) durch Fraktionirung nur unvollkommen zu bewirken. Es war daher nothwendig, die Fraktion 194—196° C. mit concentrirter Schwefelsäure bei 40—50° C. zu schütteln. Dabei wird das beigemengte Parakresol in die bekannte Sulfosäure (Sulfogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl) umgewandelt. Monochlorparakresol

bleibt unverändert, welches Verhalten die Orthostellung des Chlors zum Hydroxyl wahrscheinlich macht. Das mit Wasser verdünnte mit Aether ausgezogene Schüttelprodukt lieferte demzufolge genau bei 195—196° C. siedendes, reines Monochlorparakresol, $C_6H_3(C\overset{p}{H}_3)(O\overset{i}{H})(Cl)$. Dasselbe stellt eine wasserhelle, an der Luft sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.2106 bei 25° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, dar. In einer Kältemischung wird es nicht fest. Es besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen, lange anhaftenden Geruch. Die Analyse ergab:

	Ber. für C_7H_7OCl	Gefunden
C	58.94	59.36 pCt.
H	4.91	4.96 »
Cl	24.91	24.54 »

Durch Jodmethyl wird das Natriumsalz des Monochlorparakresols fast quantitativ in das betreffende Anisol übergeführt. Die Operation wurde bei 150° C. im Einschmelzrohr bewerkstelligt.

Monochlormethylparakresol, $C_6H_3(C\overset{p}{H}_3)(O\overset{i}{C}H_3)(Cl)$.

Wasserhelle, das Licht schwach brechende Flüssigkeit, bei 213 bis 215° C. kochend, vom specifischen Gewicht 1.1493 bei 2.425° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Geruch angenehm, allerdings auch lange anhaftend. Die Analyse ergab:

	Ber. für C_8H_9OCl	Gefunden
C	61.34	61.04 pCt.
H	5.75	6.17 »
Cl	22.68	—

Das in Eisessig aufgenommene Anisol, vorsichtig mit dem dreifachen Gewicht der zur Oxydation nöthigen Chromsäuremenge (in der Wärme in Eisessig gelöst) versetzt, liefert beim Erwärmen unter theilweiser Zerstörung der Substanz (angezeigt durch Kohlensäureentwicklung) eine Monochloranissäure, welche nach Vollendung der Oxydation durch Verdünnung mit dem 4—5 fachen Volum Wasser in weissen Flocken sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie leicht rein. Aus 2.7 g Anisol wurden circa 1.8 g Säure erhalten.

Monochloranissäure, $C_6H_3(CO\overset{p}{O}H)(O\overset{i}{C}H_3)(Cl)$, krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Schüppchen, welche bei 214—215° C. genau schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_7O_3Cl$	Gefunden
C	51.47	52.00 pCt.
H	3.74	3.74 »

Das Baryumsalz stellt einen weissen, krystallinischen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Niederschlag dar, wenn man das Ammoniaksalz der Säure mit Chlorbaryumlösung fällt. Das lufttrockene Baryumsalz verlor durch Erwärmen bis zu 110°C . $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser. (Entsprechend einer Gewichtsabnahme von 11.05 pCt., gefunden 10.73 pCt.) Eine Baryumbestimmung ergab:

Ber. für $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl})_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba 26.96	26.68 pCt.

Aus heissem Wasser erhält man das Salz in dünnen, rechteckigen Krystalltäfelchen. Das Silbersalz ist in heissem Wasser schwer löslich und schießt daraus in weissen, am Licht sich röthlich färbenden, spiessigen Blättchen an:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{ClAg}$	Gefunden
Ag 36.79	36.27 pCt.

II. Einwirkung von trockenem Brom auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Das anzuwendende Brom, vorher über Chlorcalcium rectificirt, wird im Ueberschuss direkt zugefügt (etwa 13 pCt. über die theoretische Menge, berechnet nach einer Reaktionsgleichung, welche ganz analog der schon bei Darstellung des Monochlorparakresols angegebenen). Mässige Kühlung, allmähliche Zugabe des Broms, gutes Umschütteln sind nothwendig. Durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nach beendeter Reaction erhält man ein braunes Liquidum, welches mit Wasserdampf abgetrieben 140 pCt. des angewandten Parakresols an einem flüssigen Oel und 15.3 pCt. einer krystallinischen Substanz lieferte; letztere alsbald als Dibromparakresol erkannt. Das Oel ist ein Gemenge von Parakresol und Monobromparakresol, dessen Trennung, ganz wie beim Monochlorparakresol angegeben, bewerkstelligt wurde. Wir erhielten nur 27 pCt. vom Ausgangsmaterial an reinem Monobromparakresol. Was durch Destillation mit Wasserdampf nicht übergetrieben wurde, ähnelte im Verhalten ganz den halbflüssigen Harzen. Durch Ausziehen mit kochender, verdünnter Natronlauge entzog man noch etwas Bromparakresol. Der Rest war in jenem Reagens unlöslich, zersetzte sich bei versuchter Destillation und wurde daher nicht weiter untersucht.

Monobromparakresol, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{\text{p}}{\text{CH}_3})(\overset{\text{l}}{\text{OH}})(\overset{\text{o}}{\text{Br}})$. Dasselbe stellt eine wasserhelle, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit dar, von etwas weniger unangenehmem Geruch als die entsprechende Chlorverbindung. Der Kochpunkt liegt bei $213\text{--}214^{\circ}\text{C}$. Das specifische Gewicht ist 1.5468

bei 24.5° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₇ H ₇ OBr		Gefunden
C	44.92	44.42 pCt.
H	3.74	3.84 »
Br	42.78	42.79 »

Monobrommethylparakresol, C₆H₃(CH₃^p)(OCH₃ⁱ)(Br). Auf dieselbe Weise zu erhalten wie die entsprechende Chlorverbindung mit gleicher Ausbeute. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, Kochpunkt 225—227° C., spezifisches Gewicht = 1.4182 bei 24.5° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₆ H ₅ OBr		Gefunden
C	47.77	47.66 pCt.
H	4.47	4.34 »

Das erhaltene Monobromparakresol ist isomer mit dem von Voigt und Henninger (siehe diese Berichte XV, 1081) durch direktes Bromiren von Parakresol gewonnenen Monobromparakresol, welches bei 17—18° C. schmelzen und bei 218—220° C. kochen soll.

Monobromanissäure C₆H₃(COOH^p)(OCH₃ⁱ)(Br) Darstellung gleich der Monochloranissäure. Etwas schwerer löslich als diese in verdünnter Essigsäure, aus welcher die Monobromanissäure in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 213—214° C. auskrystallisirt. Dies, sowie sonstiges Verhalten stimmt überein mit der von Lorrain (Berzelius, Jahresbericht 23, 421), Cahours (Ann. d. Chem. 56, 311) und Zulkowsky (diese Berichte VII, 1013) durch direktes Bromiren von Anissäure erhaltenen Substanz. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₈ H ₇ O ₃ Br		Gefunden
C	41.55	41.88 pCt.
H	3.03	3.26 »

Bromanissaures Baryum krystallisirt in kleinen, spitzen, dünnen Nadeln aus Wasser. Lufttrocken enthält es 3½ Moleküle Krystallwasser, welches bei 110° C. vollständig entweicht (Gewichtsabnahme berechnet 9.54 pCt., gefunden 9.93 pCt.).

Ber. für (C ₈ H ₆ O ₃ Br) ₂ Ba		Gefunden
Ba	22.95	22.55 pCt.

Das Silbersalz ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, gefällt stellt es einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag dar.

Ber. für C ₈ H ₆ O ₃ BrAg		Gefunden
Ag	31.95	32.18 pCt.

Das Kupfersalz bildet gefällt, dünne, oblonge zugespitzte Täfelchen, unlöslich in heissem Wasser. Enthält lufttrocken 2½ Moleküle

Krystallwasser, welche es bei 110° C. verliert (Gewichtsabnahme berechnet 8.44 pCt., gefunden 7.91 pCt.).

Ber. für (C ₈ H ₆ O ₃ Br) ₂ Cu	Gefunden
Cu 12.15	12.56 pCt.

Dibromparakresol, C₆H₂(C^pH₃)(Br^o)(OHⁱ)(Br^o). Die mit Wasserdampf übergegangene feste Substanz wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Wir erhielten grosse, genau bei 49° C. schmelzende Krystalle, welche sehr wenig löslich in Wasser, leicht von Alkohol aufgenommen werden. Hr. Prof. Groth hat die Freundlichkeit gehabt dieselben zu messen und sind sie nach seiner Mittheilung isomorph mit denen des von Claus und Riemann (diese Berichte XVI, 1598) durch direktes Chloriren von Parakresol erhaltenen Dichlorparakresols. Mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Claus veröffentlichten wir die, nach dem Schreiben des Hrn. Prof. Groth durch seine Assistenten Hrn. Dr. Grünling und Hrn. Miers ausgeführten Messungen der Dichlorparakresolkrystalle neben denen des von uns dargestellten Dibromparakresols.

Dibromparakresol.

Krystallsystem asymmetrisch. Isomorph mit Dichlorparakresol. Die Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen von (100) ∞ P ∞ und (010) ∞ P̄ ∞ neben denen schmal erscheint (11̄0) ∞ P. Endflächen nicht messbar.

	Brom-Verbindung (Grünling)	Chlor-Verbindung (Miers)
100 : 010	82° 58'	82° 36'
100 : 01̄0	35° 21'	35° 2'.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₇ H ₅ OBr ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	31.57	31.81	— pCt.
H	2.25	2.31	— »
Br	60.15	59.52	59.26 »

Dibrombenzoylparakresol, C₆H₂(C^pH₃)(Br^o)(OCⁱ₇H₅O)(Br^o). Durch Behandeln des Dibromparakresols dargestellt. Krystallisirt aus Ligroin in schneeweissen, bei 91—91,5° C. schmelzenden, das Licht stark brechenden Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechn. f. C ₁₄ H ₁₀ O ₂ Br ₂	Gefunden
C	45.28	45.06 pCt.
H	2.97	2.72 »

Wir führten ferner das Dibromparakresol in das entsprechende Anisol über und versuchten dies zu oxydiren. Allein die erhaltene

Verbindung wurde trotz aller angewandten Vorsicht unter Entwicklung von Bromdämpfen verbrannt.

III. Einwirkung von trockenem Jod auf wasserfreies Parakresolnatrium.

Die Einwirkung des Jods erfolgt genau unter denselben Bedingungen auf Parakresol, wie sie beim Phenol angegeben sind (diese Berichte XVI, 1897.) Zweckmässig ist es einen Ueberschuss (etwa 5—6 pCt. der theoretischen Menge) anzuwenden und dasselbe in grossen Portionen in die eben siedende Schwefelkohlenstoffsuspension einzutragen. Mit Wasserdampf gehen über 140 pCt. des Ausgangsmaterials an Oel und 13.3 pCt. an Krystallen über.

Monojodmethylparakresol, $C_6H_3(\overset{p}{C}H_3)(\overset{i}{O}\overset{o}{C}H_3)(\overset{o}{J})$. Da das durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Oel weder fest wurde in einer Kältemischung, noch sich farblos überdestilliren liess, selbst nicht unter vermindertem Druck, so wurde es vorerst durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure vom Parakresol möglichst befreit. Das Zurückbleibende wurde mit Wasser gewaschen in Aether gelöst und mit entwässertem Glaubersalz alsdann möglichst von Wasser befreit.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Oel (ein Gemenge von Monojod- mit sehr wenig Dijodparakresol) wurde mit etwas weniger als der für Monojodparakresol berechneten Menge Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt und dieses in das entsprechende Anisol vermittelt Jodmethyl umgewandelt. Durch fractionirte Destillation erhielten wir aus dem Anisol ein bei 237—238° C. kochendes Produkt.

Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für C_8H_9OJ	Gefunden
C	38.70	38.09 pCt.
H	3.63	3.58 »

Monojodanissäure, $C_6H_3(\overset{p}{C}OOH)(\overset{i}{O}\overset{o}{C}OH_3)(\overset{o}{J})$. Die Oxydation des Anisols erfolgt unter theilweiser Zerstörung der Substanz. Die erhaltene Säure aus Eisessig umkrystallisirt, stellt etwas röthlich gefärbte, atlasglänzende Blättchen dar. Der Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten stimmen genau mit der von Griess (Ann. 117, 54) aus Diazoamidoanissäure und Jodwasserstoff sowie von Peltzer (Ann. 146, 302) aus Anissäure und Jod nebst Jodsäure erhaltenen Verbindung überein. Die Substanz wird bei 234—235° C. flüssig.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_7O_3J$	Gefunden
C	34.53	35.30 pCt.
H	2.52	3.11 »

Die durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf erhaltenen Krystalle waren Dijodparakresol, $C_6H_2(J)(OH)(J)(CH_3)$. Zu weissen Krystalldrüsen vereinigte, in Ligroin ziemlich schwer lösliche Tafelchen. Schmelzpunkt $61-61.5^{\circ}C$. Schwer in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Lässt sich bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6OJ_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	23.33	23.35	— pCt.
H	1.66	1.03	— »
J	70.56	69.75	70.24 »

Acetyldijodparakresol, $C_6H_2(CH_3)(J)(OC_2H_3O)(J)$. Mit Acetylchlorid erhältlich. Weisse, tafelförmige Krystalle aus Ligroin, bei $62-62.5^{\circ}C$. schmelzend.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_8O_2J_2$	Gefunden	
C	26.86	26.04 pCt.	
H	1.99	1.65 »	

Benzoyldijodparakresol, $C_6H_2(CH_3)(J)(OC_7H_5O)(J)$. Aus Ligroin umkrystallisirt wurde die Verbindung in weissen, stark glänzenden, säulenförmigen bei $129.5-130^{\circ}C$. schmelzenden Kryställchen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2J_2$	Gefunden	
C	36.20	35.56 pCt.	
H	2.15	2.15 »	

Der Versuch das vorher methyilirte Dijodparakresol in die entsprechende Anissäure überzuführen scheiterte, wie bei der entsprechenden Bromverbindung.

Aus den Darstellungsverhältnissen bei Einwirkung der drei Halogene ergibt sich, dass Chlor in der Kälte, Brom bei mässigem Erwärmen, Jod bei Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs die beste Ausbeute liefern. Das in allen drei Fällen erhaltene, in Natronlauge unlösliche Harz, ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des ursprünglich nicht umgelagerten Theiles der Verbindung $C_6H_4CH_3OX$, (worin $X = Cl, Br, J$), welche bei Einwirkung des Halogens auf das trockene Natriumsalz zuerst entsteht. Je grösser die chemische Energie des reagirenden Halogens und je höher die Temperatur, um so bedeutender ist auch die Umlagerung und die Ausbeute an Halogenkresolen, welche auch von der mehr oder weniger concentrirten Form abhängt, in welcher man das Halogen anwendet.

Um die Stellung des Chlors im Monochlorparakresol zu bestimmen, behandelten wir dasselbe mit Phosphorpentachlorid und führten es auf diese Weise in ein Dichlortoluol über, welches mit Chromsäure oxydirt eine bei 200° C. schmelzende Säure lieferte, die in ihrem Verhalten mit der Ortho-dichlorbenzoesäure von Beilstein und Kuhlberg vollständig übereinstimmte.

Letztere Substanz schmilzt bei 201—202° C. Unserem Monochlorparakresol kommt demgemäss die schon im experimentellen Theil aufgeführte Constitutionsformel zu. Obgleich man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass die Stellung des Broms und Jods zum Hydroxyl in den Derivaten, welche dem Monochlorparakresol entsprechen, dieselbe wie die des Chlors in letzterem sein wird, obgleich bereits für das jodirte Phenol das nächst niedere Homologe des Monojodkresols die Orthostellung nachgewiesen wurde, haben wir dennoch eine Kalischmelze des nur sehr wenig Dijodparakresol enthaltenden Monojodparakresols aufgeführt.

Wir erhielten neben einem Oel, welches die Reaktionen des Homobrenzcatechins zeigte, Protocatechusäure $C_6H_3(COOH)(OH)(OH)$, sofort an ihren so charakteristischen Reaktionen kenntlich.

Eine Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6O_4$	Gefunden
C	54.55	54.80 pCt.
H	3.89	3.82 »

Was die Lage der Halogenatome in dem disubstituirten Parakresol anbetrifft, so liessen wir um diese zu bestimmen trocknes Brom auf wasserfreies Phenolnatrium einwirken in der Hoffnung zu dem Bayer'schen Dibromphenol (Ann. d. Chem. 202, 138) zu gelangen, dessen Bromatome sich nach Annahme Bayer's beide in Orthostellung zum Phenolhydroxyl befinden sollen. Allein wir erhielten trotz Kühlung, Verdünnung des einzutragenden Broms mit Schwefelkohlenstoff und tüchtigem Schütteln neben Orthobromphenol (am Siedepunkt 194—195° C. erkannt) nur Tribromphenol. Dasselbe schmolz bei 91° C. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3Br_3O$	Gefunden	
		I.	II.
C	21.75	22.64	22.20
H	0.90	0.64	—

Die Bildung von Tribromphenol geht unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure vor sich. Da nun beim Parakresol unter gleichen Umständen kein Trisubstitutionsprodukt entsteht, so muss angenommen werden, dass das in Parastellung befindliche Methyl die Substituierung eines dritten Bromatoms an gleichem Orte verhindert. Die zwei andern

Bromatome aber werden dieselbe Lage wie beim Tribromphenol einnehmen, d. h. die Orthostellung zum Phenolhydroxyl innehaben. Da wir für alle drei nach analoger Reaktion erhaltenen Monohalogenkresole die Gleichheit der Stellung des Halogens zum Phenolhydroxyl nachgewiesen, so wird das Gleiche auch für die Dihalogenkresole gelten können. Die Zerstörung ihres Moleküls bei versuchter Oxydation, trotz vorheriger Methylierung des Phenolhydroxyls spricht sehr zu Gunsten dieser Annahme.

Zürich, Universitätslaboratorium, October 1884.

545. D. Mendelejew: Ueber das specifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats.

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 31. October.)

Bineau fand (1848), ebenso wie Viele vor und nach ihm, für das specifische Gewicht der reinen, durch Eindampfen entstehenden Schwefelsäure die Zahl 1.842 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume), Marignac zeigte aber im Jahre 1853 (Ann. chim. phys. 39, 192), dass durch Eindampfen nicht alles Wasser aus der Schwefelsäure ausgeschieden werden kann und fand, nachdem er das Monohydrat mit Hülfe des Schwefelsäureanhydrides dargestellt hatte, für das specifische Gewicht von H_2SO_4 eine kleinere Zahl als früher, und zwar bei $\frac{15^0}{4^0} = 1.837$. Es war also augenscheinlich, dass das specifische Gewicht der H_2SO_4 durch den Zusatz einer geringen Menge von Wasser ebenso grösser wird, wie auch durch den Zusatz von Schwefelsäureanhydrid. Alle zu dieser Schlussfolgerung nöthigen Daten besaßen schon Meissner und Gerlach (Spec. Gew. d. Salzlösungen 1859, 37). Aus der Nordhäuser Schwefelsäure erhielt Meissner durch Zufügen von Wasser eine Lösung von demselben specifischen Gewichte (1.841 bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume), wie auch aus der wässrigen Schwefelsäure, und zeigte, dass die Sättigungscapacität der beiden Säuren sich wie 107.6:100 verhält. Gerlach fand, dass dieses Verhältniss gleich 107.1:100 ist und zeigte, dass bei einem Gehalte von 97.22 pCt. H_2SO_4 die reine englische Schwefelsäure ein specifisches Ge-