

es, übereinstimmend mit der von Radziszewski und Wispek gemachten Beobachtung, zu wasserhellen, grossen, rhombischen Prismen, die bei 21° C. schmelzen.

Lässt man unter diesen Bedingungen 2 Moleküle Brom auf das Orthoxylol einwirken, so erstarrt das Einwirkungsprodukt bald, und der feste Körper erwies sich, wie dies zu erwarten war, als Orthoxylylenbromid. Er besitzt alle die von Baeyer und Perkin und hernach von Colson angegebenen Eigenschaften, scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten reiner chloroformischer Lösung in grossen Krystallen aus, welche bei 94.5° C. schmelzen.

Die Arbeiten über das Mesitylen sind bereits im Gange.

Lemberg in Galizien, Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Jahre 1882 veröffentlichten wir eine Abhandlung über Derivate der drei isomeren Xylole (diese Berichte XV, 1743), welche mittelst der damals für geeignet angesehenen Methoden dargestellt wurden. Wir haben nämlich das Para- und Orthoxylol synthetisch aus Paradibrombenzol, sowie aus Para- und Orthobromtoluol erhalten, und das Metaxylole nach Jacobsen's Methode aus der entsprechenden Sulfonsäure. Dass die genannten Methoden keine vollkommen reinen Kohlenwasserstoffe lieferten, folgte schon daraus, dass die von uns beschriebene Orthotoluyllessigsäure bei der Oxydation auch Spuren von Terephtalsäure lieferte, was wir damals hervorgehoben haben. Aber auch das nach Jacobsen's Methode dargestellte Metaxylole, wie dieser selbst im Jahre 1883 beobachtet hatte, enthält noch schwankende Mengen von Ortho- und Paraxylole, und die Auffindung dieser Verunreinigungen mittelst der Untersuchung der Oxydationsprodukte, namentlich die Auffindung ganz geringer Mengen der Terephtalsäure neben grossen Mengen der Isophtalsäure ist unmöglich, wenn man eine geringe Menge von Metaxylole auf dessen Reinheit prüft. Wir waren also vor Allem bemüht, eine leichte, und nur mit geringen Mengen der Substanz ausführbare Methode zur Prüfung der Xylole

auf ihre Reinheit aufzufinden. Als die beste Methode erwies sich nun das Behandeln der siedenden Xylole mit einer zur vollständigen Ueberführung in Xylylenbromide unzureichenden Menge von Brom. Mehrfach angestellte Versuche haben ergeben, dass man z. B. 2 pCt. Paraxylyl mit grosser Leichtigkeit im Ortho und Metaxylyl auffinden kann, wenn man auf 10 g der genannten Kohlenwasserstoffe 24 g Brom (anstatt der berechneten Menge 32 g) einwirken lässt. Das Paraxylylenbromid scheidet sich zuerst beim Abkühlen in Form eines pulverigen Niederschlages aus, welcher weiter geprüft werden kann. Wenn man auf 200 g Xylol eine zur Ueberführung in die Monobromverbindung berechnete Brommenge einwirken lässt, so ist man im Stande selbst Spuren des Paraxylyls aufzufinden. Wir haben uns auf diese Weise überzeugt, dass man reines Metaxylyl erst dann erhält, wenn man den aus der rohen Sulfonsäure dargestellten Kohlenwasserstoff wenigstens 2 oder auch 3 Mal, jedesmal mit neuen Mengen Salpetersäure, durch 8—10 Stunden sieden lässt. Bei diesem Verfahren gehen aber freilich bis 90 pCt. des Produktes verloren.

Da wir gegenwärtig vollkommen reine Xylole erhalten haben, haben wir unsere früheren Untersuchungen wiederholt, und dieselben mit der Darstellung entsprechender Nitrile und Amide erweitert. Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich nur in den schon früher von uns dargestellten Xylylenbromiden bedeutendere Unterschiede zeigten. Die Xylylenbromide haben wir damals stets als Nebenprodukte beim Verarbeiten grösserer Mengen der Xylole erhalten, woraus folgt, dass das Paraxylylenbromid sich ungemein leicht bildet, wenn man auf die Kohlenwasserstoffe auch eine nur 1 Molekül entsprechende Brommenge einwirken lässt, und wenn dieselben nur ganz geringe Mengen von Paraxylyl enthalten. Die Resultate unserer Arbeit lassen wir hier in Kurzem folgen:

Die Parareihe.

Paraxylylbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{p-CH}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$, siedet bei 218—228° C. und erstarrt beim Abkühlen. Wir waren gegenwärtig im Stande dasselbe aus Alkohol zu krystallisiren, es scheidet sich daraus in langen Nadeln, die bei 35.5° C. schmelzen.

Paraxylylenbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$, ist in Aether schwer löslich, schmilzt bei 143.5° C.

Paraxylylcyanid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{smallmatrix}$, wurde auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung des Paraxylylbromids dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruche, siedet bei 242—243° C., erstarrt

beim Abkühlen, und schmilzt bei $+18^{\circ}\text{C}$. Bei 22°C . besitzt es ein spec. Gewicht von 0.9922.

Paratoluylacetamid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{---} \end{matrix}\text{CONH}_2$, wurde aus dem oben beschriebenen Nitril nach der von dem einen von uns früher angegebenen Methode dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Kalihydrat bei gelindem Erwärmen. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Es ist ein fester, schwer in kaltem Wasser und in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Wasser löslicher Körper. Aus letzterem krystallisirt es in weissen glänzenden Blättchen, welche bei 184°C . schmelzen. Sublimirt ohne Zersetzung.

Paratoluylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{---} \end{matrix}\text{CO}_2\text{H}$, wurde durch Kochen des Amids mit Salzsäure dargestellt. Krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei $+91^{\circ}\text{C}$. schmelzen. Ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften.

Die Orthoreihe.

Orthoxylylbromid siedet bei $216\text{--}217^{\circ}\text{C}$. und erstarrt beim Abkühlen bis -22°C . zu Prismen, die bei $+21^{\circ}\text{C}$. schmelzen. Aus Aether krystallisirt es bei starker Kälte in quadratischen, glänzenden Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen. Nach der Destillation erstarrt es nicht in der Zimmertemperatur ($16\text{--}18^{\circ}\text{C}$.), wirft man aber in das flüssige Produkt einen beibehaltenen Krystall, so erstarrt die ganze Masse allsogleich, und schmilzt bei $+21^{\circ}\text{C}$.

Orthoxylylenbromid schmilzt, wie es Baeyer und Perkin zuerst angegeben haben, bei 94.5°C .

Orthoxylylcyanid wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche, lässt sich leicht durch Destillation rein erhalten, weil sich dabei keine Nebenprodukte, namentlich keine Aether bilden. Siedet bei 244°C . und besitzt bei $+22^{\circ}\text{C}$. ein spec. Gewicht von 1.0156.

Orthotoluylacetamid wurde aus dem Nitril durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Kalihydrat erhalten. In Aether und kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in siedendem Alkohol und Wasser; krystallisirt aus letzterem in Blättchen, die bei 161°C . schmelzen. Sublimirt ohne Zersetzung.

Orthotoluylessigsäure wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amid dargestellt. Krystallisirt in Nadeln, die bei $88\text{--}89^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die Metareihe.

Metaxylylbromid siedet bei 212—215° C. und konnte durch Abkühlen nicht in festen Zustand übergeführt werden. Der aus ihm dargestellte Alkohol und Aethyläther besitzen die früher angegebenen Eigenschaften.

Metaxylylenbromid schmilzt übereinstimmend mit Colson's Angabe bei + 77° C.

Metaxylylcyanid. Behandelt man eine Lösung von Cyankalium in 95pCt. Alkohol mit Metaxylylbromid, so bekommt man wenig Nitril, dagegen viel Aether. Die Ausbeute ist aber fast theoretisch, wenn man Cyankalium in Alkohol von 80—85pCt. auflöst, und in kleinen Portionen eine alkoholische Lösung des Metaxylylbromids hinzufügt. Auf diese Weise erhielten wir aus 115 g Metaxylylbromid 70 g reinen Nitrils, also 94pCt. der theoretischen Menge. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 240—241° C. siedet und bei 22° C. ein spec. Gewicht von 1.0022 besitzt.

Metaxylylacetamid wurde durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd und Kalihydrat auf das Nitril dargestellt. Wir erhielten auf diese Weise 80pCt. der theoretischen Menge des Amids, aber den unangegriffenen Rest des Nitrils konnten wir noch mittelst Aether ausziehen und wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd behandeln. Es ist in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und Wasser, und krystallisirt aus letzterem in platten Nadeln, welche zu Blättchen zusammenwachsen. Sublimirt ohne Zersetzung in Blättchen, und schmilzt bei 141° C.

Metatoluylessigsäure wurde durch Einwirkung siedender Salzsäure auf das Amid dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei + 61° C. und ihre Salze besitzen die früher angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Alle oben beschriebenen Körper wurden analysirt.

Lemberg, am 29. April 1885.

Chemisches Universitätslaboratorium.
