

407. Wilhelm Löw: Ueber die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Benzylchlorid werden neben anderen bis jetzt noch nicht erforschten Producten hauptsächlich nitrierte Benzylchloride gebildet¹⁾. Wird ein anderes Molekül dieser Operation zu Grunde gelegt, so ist im Allgemeinen auch eine andere Richtung in der Wirkung der Salpetersäure zu erwarten, insbesondere bei einem fester gebauten Molekül, das einer Nitrierung einen grösseren Widerstand entgegensetzt, z. B. dem eines *p*-substituirtten Körpers. Um einen derartigen Fall klar zu legen, habe ich mich damit befasst, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid zu studiren, und lege im Folgenden die bis jetzt gewonnenen Resultate der Untersuchung vor.

Das *p*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, welches bei 143.5⁰ schmilzt, wurde hergestellt durch Einleiten von Bromdampf in siedendes Paraxylol.

Man trägt einen Theil dieses Bromids allmählich in fünf Theile kalte, rauchende, von salpetriger Säure befreite Salpetersäure ein. Unter 0⁰ findet fast gar keine Einwirkung statt, bei 10 bis 20⁰ aber macht sich bald, wie die einzelnen Partien des Bromids in der Säure sich auflösen, eine immer stärker werdende Entwicklung von Brom bemerkbar. Ist die vorgeschriebene Menge Bromid eingetragen, so stellt die Flüssigkeit zunächst eine klare Lösung dar, welche unter beständiger Abgabe von Brom sich nach einer Zeit trübt, später ganz undurchsichtig wird und endlich eine dunkelbraune Farbe annimmt. Diese äusseren Erscheinungen lassen den fortschreitenden Gang des sich vollziehenden Processes erkennen, und man gelangt je nach dem Stadium, in welchem derselbe unterbrochen wird, zu verschiedenen Producten, oder wenigstens zu verschiedenen Mengenverhältnissen der einzelnen Producte.

Ich bespreche nun in erster Reihe den Weg, auf welchem die Verbindungen, die aus der Reactionsmasse isolirt und eingehender untersucht werden konnten, von einander zu trennen sind, um nachträglich in einer allgemeinen Uebersicht einige Daten über die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper anzugeben.

¹⁾ Beilstein und Geitner, Ann. Chem. Pharm. 139, 337. Nölting, diese Berichte XVII, 385. Kumpf, diese Berichte XVII, 1073.

Man giesst die saure Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und schüttelt die Mutterlauge mit Aether aus. Diese ätherische Lösung wird mit dem abfiltrirten Niederschlage, welcher zumeist aus in Aether sehr schwer löslichen Säuren besteht, vereinigt und das Gemenge mit Sodalösung ausgeschüttelt, bis die Säuren in die alkalische Lösung gegangen sind.

a) Die ätherische, von den Säuren befreite Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein halb festes, oder bei frühem Unterbrechen des Processes ein öliges Product, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure vollständig erstarrt. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier wird die so erhaltene Krystallmasse von einer geringen Menge noch anhaftenden Oeles befreit und hierauf öfters mit wenig Aether in der Kälte ausgezogen, bis der ungelöste Rückstand einen Schmelzpunkt von 113 bis 116° aufweist. Dieser Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt und stellt nun reinen Terephtalaldehyd dar von den bekannten Eigenschaften: Schmelzpunkt 116°, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Aether.

Aus der Aetherlösung wird nach dem Verdunsten ein Körper erhalten, der bei dem besagten Process als Zwischenproduct auftritt, und durch eine Verkettung dreier Moleküle Xylol entstanden ist. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	54.00	54.13 pCt.
H	3.70	3.75 »
Br	30.57	30.07 »

für $C_{24}H_{20}Br_2O_4$, welcher Formel nach den Eigenschaften und dem Verhalten des Körpers folgende Constitution zu Grunde gelegt wurde:



Der Körper schmilzt glatt bei 80°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und krystallisirt aus Aether in genau denselben Formen wie Terephtalaldehyd: langen, an den Enden stumpfen Nadeln, was wohl in der übereinstimmenden Abgrenzung dieser beiden Verbindungen, nämlich durch die gegenständigen Aldehydgruppen, seinen Grund haben mag. Schüttelt man die ätherische Lösung dieses Körpers mit Natriumbisulfit, so geht derselbe in die Lösung des letzteren über, er bildet somit wie der Terephtalaldehyd eine in Wasser lösliche Bisulfitverbindung. Beim Erhitzen mit Wasser, rascher beim Kochen mit demselben, löst sich die zunächst als Oel auf dem Wasser schwimmende Verbindung auf, und aus der Lösung fällt

nach dem Erkalten Terephtalaldehyd heraus, während der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge mit Aether Tolylenalkohol, $C_6H_4(CH_2OH)_2$, entzogen werden kann; letzterer wurde durch Schmelzpunkt und Eigenschaften nachgewiesen. Diese rasche Zersetzung durch heisses Wasser lässt erkennen, dass die sonst ziemlich feste Bindung zweier Kohlenwasserstoffe durch ein Sauerstoffatom sehr labil wird, wenn in den mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenwasserstoffresten noch ein Halogen enthalten ist. Die Unbeständigkeit dieser Bindung gestattete auch nicht, durch Reduction oder Oxydation zu Abkömmlingen dieses Productes zu gelangen. Der Körper hat einen theils an Aldehyde, theils an Xylolbromide erinnernden Geruch und greift die Schleimhäute stark an.

b) Aus der alkalischen Lösung werden die Säuren mit Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und in einem Extractionsapparate mit Benzol oder leichter mit Chloroform ausgezogen, wobei eine sehr geringe Menge einer unschmelzbaren Säure im Rückstande bleibt. Das durch das Lösungsmittel ausgezogene Product löst man in Alkohol, fügt das drei- bis vierfache Volumen Wasser hinzu, bis eine deutliche Trübung der Flüssigkeit eintritt, und lässt nun einen Tag stehen; es scheidet sich unter diesen Verhältnissen eine Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden kann, und deren Silbersalz bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	37.28	37.35 pCt.
H	1.98	1.94 »
Ag	41.91	42.02 »

für das Silbersalz der Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{C} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, mit welcher Säure auch alle Eigenschaften der erhaltenen Verbindung übereinstimmen.

Das alkoholische Filtrat enthält sehr viele Verunreinigungen; es gelang zwar, eine bei 220° schmelzende Säure zu isoliren, doch wurde dieselbe nur in so geringer Menge erhalten, dass ihre Constitution vorläufig nicht klargestellt werden konnte, wie der Körper auch überhaupt für den Charakter der Reaction ohne Bedeutung erscheint.

Diese besprochenen Producte finden sich, wie bereits erwähnt, in verschiedenen Mengen in der Reactionsflüssigkeit vor, je nach dem Stadium, bis zu welchem der Process bei seiner Unterbrechung vorgeschritten war. Im grossen Ganzen aber geht die Reaction auf die

Bildung von Terephtalaldehyd und Terephtalaldehydsäure hinaus, welch letztere Säure als das definitive Endproduct des Processes zu betrachten ist. Das oben beschriebene, bei 80° schmelzende Aldehydproduct findet sich hauptsächlich nur in den ersten Stadien der Reaction vor, und zwar, wenn die klare Flüssigkeit direct nach dem Eintragen des Bromids in Wasser geschüttet wird, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der theoretischen. Da dieser Körper beim Kochen mit Wasser hauptsächlich Terephtalaldehyd giebt, dieser aber sich ausserdem in der Reactionsmasse fertig gebildet findet, so kann eventuell diese Reaction einen Weg zur Herstellung von Terephtalaldehyd abgeben; die Ausbeuten stehen allerdings denen beträchtlich nach, welche die Grimaux'sche Reaction liefert, doch hat dieser Weg immer noch den Vortheil der rascheren Herstellung des Körpers für sich. Die Menge des in der Reactionsflüssigkeit fertig gebildeten Terephtalaldehydes ist dann am grössten, wenn sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt; von diesem Punkte an aber gewinnt die Säurebildung die Oberhand.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass die rauchende Salpetersäure auf *p*-Xylylenbromid nur oxydirend, in keiner Weise aber nitrirend wirkt, wie dies beim Benzylchlorid der Fall ist. Indem nun vielfach die Erfahrung vorliegt, dass concentrirte Schwefelsäure auf Aldehyde befestigend, insbesondere gegen oxydirende Einflüsse schützend wirkt, so könnte nun weiterhin erwartet werden, dass es unter Umständen gelänge, der Reaction gleichzeitig den Charakter der Nitrirung und der Oxydation bis zum Aldehyd zu verleihen, und so zu nitrirten Aldehyden zu gelangen. Diese Erwartung hat sich auch, wie durch vorläufige Versuche festgestellt wurde, bestätigt, indem es bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure in gewissem Mengenverhältniss gelingt, aus *p*-Xylylenbromid durch die Indigoreaction leicht nachweisbare Nitroaldehyde zu erhalten.

Ich hoffe über diesen Gegenstand später eingehende Mittheilungen machen zu können.