

Mittheilungen.

553. Edv. Hjelt: Ueber Orthoxylenylchlorid.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung des noch unbekanntes Orthophtalaldehyds bezwecken, habe ich auch Chlor auf Orthoxylol in der Wärme einwirken lassen, um so möglicherweise zu dem symmetrischen Xylenylchlorid zu gelangen. Wenn trockenes Chlorgas in anfangs bei 140° , später bei $160-170^{\circ}$ erwärmtes Orthoxylol geleitet wird bis die Gewichtszunahme vier Atomen Chlor entspricht, so erhält man (nach dem Erkalten) eine Krystallmasse, welche von einem Oele durchtränkt ist. Wird die Masse trocken destillirt, so findet eine geringe Zersetzung und Verkohlung unter Salzsäureentwicklung statt, das meiste destillirt aber zwischen $290-280^{\circ}$ unzersetzt über. Das Destillat enthält zwei Körper; der eine ist flüssig, der andere fest und scheidet sich krystallinisch ab. Von dem Oele durch Filtriren und Abpressen befreit und aus Aether umkrystallisirt, erhält man festes Chlorid in grossen (bis 1 cm langen) farblosen Krystallen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.267 g gaben 0.6251 g AgCl.

0.3 g gaben 0.703 g AgCl.

0.3 g gaben 0.4355 g CO_2 und 0.074 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4$	Gefunden		
C	39.35	—	—	39.56 pCt.
H	2.46	—	—	2.74 „
Cl	58.19	57.91	57.93	— „

Dieses Tetrachlorid schmilzt bei 89° und siedet unzersetzt bei $273-274^{\circ}$. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Herr Prof. Wiik hat die Güte gehabt, die wohl ausgebildeten Krystalle zu messen und berichtet hierüber folgendes:

»Das Krystallsystem ist triklinisch, sich jedoch an das monoklinische nahe anschliessend.

$$a : b : c = 0.9718 : 1 : 0.7410$$

$$\alpha = 54^{\circ} 38'; \beta = 54^{\circ} 20'; \gamma = 58^{\circ} 24'$$

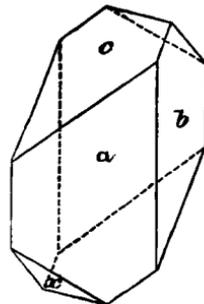
$$a : b = 100 : 010 = 73^{\circ} 38'$$

$$a : c = 100 : 001 = 66^{\circ} 15'$$

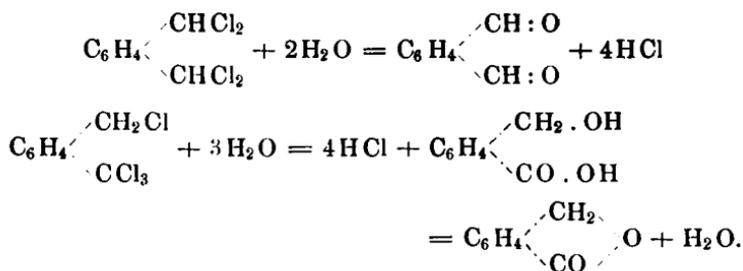
$$\bar{b} : c = 0\bar{1}0 : 001 = 66^{\circ} 45'$$

$$x : c = \bar{1}11 : 001 = 48^{\circ} 55'$$

$$x : a = \bar{1}11 : 100 = 85^{\circ} 41'$$



Dieses Chlorid könnte nun entweder symmetrisch oder unsymmetrisch constituirt sein. Beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser war entweder Phtalaldehyd oder Phtalid zu erwarten.



Erhitzt man das Chlorid mit Wasser in geschlossenen Röhren bei 200—210°, so entsteht reichlich Phtalid. Ich bin nichtsdestoweniger geneigt, das Chlorid als die symmetrische Verbindung anzusehen und zwar aus folgendem Grunde. Es entsteht nämlich, besonders wenn man bei 160—180° erhitzt, neben Phtalid ein Oel, welches Aldehydeigenschaften zeigt! Das Oel habe ich erhalten, obgleich ein mehrfach umkrystallisirtes und aus einzelnen wohl ausgebildeten Krystallindividuen bestehendes Product angewendet wurde. Es kann also seine Entstehung nicht einer Verunreinigung des Chlorids, sondern nur diesem selbst verdanken. Es entsteht ein Gemisch von Oel und Phtalid, und wie aus vielen Versuchen hervorgeht, bildet sich Phtalid desto mehr, je stärker und länger erhitzt wird und in demselben Maasse verringert sich die Oelmenge. Ganz genaue quantitative Versuche in dieser Hinsicht zu machen, war ich nicht im Stande.

Bei längerem Erhitzen auf 210° war kein Aldehyd oder nur geringe Spuren in dem Reactionsproducte nachzuweisen. Diese Erscheinungen rechtfertigen den Schluss, dass der Aldehyd das primäre, Phtalid der secundär entstandene Körper ist.

Leser, welcher in A. v. Baeyer's Laboratorium mit einer näheren Untersuchung des Phtalalkohols beschäftigt war, fand, dass aus diesem Alkohol durch Oxydation ein Oel entstand, in welchem er den Phtalaldehyd vermuthete. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. A. Baeyer nahm ich die von Hrn. Leser niedergelegte Untersuchung gelegentlich in München wieder auf.

Ich erhielt durch Oxydation des Phtalalkohols durch Chromsäuregemisch ein Gemenge von Phtalid (Hauptproduct) und ein aldehydartiges Oel. Dieses Oel ist nun identisch mit dem aus dem Chloride erhaltenen.

Der Aldehyd muss also als der mit Phtalid isomere *o*-Phtalaldehyd, und das Chlorid als symmetrisches Xylenylchlorid angesehen werden. Ich werde später über den Aldehyd berichten, und speciell

über eine eigenthümliche Reaction, welche ermöglicht auch die geringsten Spuren von dieser Verbindung nachzuweisen.

Auch mit concentrirter Schwefelsäure reagirt das Chlorid, wenn ein Gemisch der beiden Körper auf 60° erhitzt wird und es entsteht Aldehyd. Die Umsetzung geht jedoch nicht leicht und glatt wie beim Benzalchlorid.

Das von den Tetrachloridkrystallen getrennte Oel zeigte einen Chlorgehalt (52.17 pCt.), welcher zwischen denen des Trichlorids und Tetrachlorids liegt (50.8 resp. 58.2 pCt.). Durch fractionirte Destillation sind die Verbindungen nicht vollständig zu trennen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, October 1885.

554. A. G. Ekstrand: Zur Constitution einiger Naphtalin-Derivate.

(Eingegangen am 5. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im Fortgange meiner Untersuchungen über die Naphtoësäuren habe ich einige für die Ortbestimmung einleuchtende Verhältnisse wahrgenommen, die hier kurz Erwähnung finden mögen.

Wie ich früher¹⁾ gefunden, giebt die Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 215° beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 ein Dinitronaphtalin, dessen Schmp. bei 169° liegt. Die Bildung des Dinitronaphtalins habe ich (l. c.) mir in diesem Falle so vorgestellt, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe getreten ist. Wenn dem so ist, und es scheint mir nicht anders möglich, kann man von der Constitution des Dinitronaphtalins auf die der Nitronaphtoësäure schliessen und umgekehrt. Das betreffende Dinitronaphtalin ist, nach dem Schmelzpunkte zu urtheilen, identisch mit dem sogenannten β -Dinitronaphtalin, dessen Constitution noch nicht endgültig festgestellt zu sein scheint, indem nach Beilstein und Kurbatow²⁾ die beiden Nitrogruppen darin in demselben Benzolring stehen sollen. Bei den Oxydationsversuchen mit verdünnter Salpetersäure erhielten nämlich die genannten Autoren aus dem β -Dinitronaphtalin eine Dinitroptalsäure als Hauptproduct, aber daneben auch Mononitroptalsäure, Dinitrobenzoësäure (1.3.5) und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 76.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 224.