

Über eine verbesserte Darstellungsweise des Terephtalaldehyds

von

Dr. Max Hömig.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

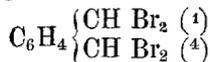
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Der Terephtalaldehyd wurde zuerst von Grimaud¹ dargestellt durch Kochen des Paraxylylenchlorids mit Wasser und salpetersaurem Blei; Löw² verwendete statt des Chlorids das Bromid. Colson³ erhielt ihn beim Erhitzen des symmetrischen Paraxylylenchlorids mit Wasser. Nach Löw⁴ bildet er sich auch (neben Terephtalaldehydsäure und anderen Körpern), wenn man rauchende Salpetersäure auf Paraxylylenbromid einwirken lässt.

Alle diese Methoden, mit Ausnahme der letzterwähnten, haben aber den Uebelstand, dass die Ueberführung der Halogenverbindungen in den Aldehyd sehr langsam von statten geht und dadurch die Gewinnung desselben sehr zeitraubend wird.

In Nachstehendem theile ich eine Darstellungsweise mit, die es ermöglicht, sich binnen Kurzem in den Besitz grösserer Quantitäten von Terephtalaldehyd zu setzen und die darin besteht, dass man durch Einleiten von Brom in heisses Paraxylyl das symmetrische Paraxylylenbromid gewinnt und dieses mit Schwefelsäure verseift.

Darstellung des Paraxylylenbromids.



Leitet man in trockenes Paraxylyl, das man in einer Retorte mit Rückflusskühler zuerst auf 140, später auf 170 und schliesslich

¹ Compt. rend. 83, 825.

² Annal. d. Ch. 231, 365.

³ Compt. rend. 101, 1064.

⁴ Ber. d. deutsch. ch. Ges. XVIII, 2072.

auf 200° erhitzt, die 5- bis 6fache Menge von über Schwefelsäure getrocknetem Brom, so erstarrt das Reactionsproduct beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, der von einer geringen Menge eines Öls durchtränkt ist. Man entfernt letzteres durch Abpressen, wäscht die zurückbleibende Krystallmasse mit wenig Chloroform und krystallisirt schliesslich aus letzterem Lösungsmittel um.

Man erhält so das Bromid in schönen, stark glänzenden Prismen, die bei 169° schmelzen.¹

Herr Friedrich Kohn, Assistent am mineralogischen Institut der hiesigen deutschen Universität hatte die Güte, die Messung der Krystalle vorzunehmen und verdanke ich ihm folgende Daten:

Das Krystallsystem der farblosen Krystalle ist monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.7539 : 1 : 0.6626$$

$$\beta = 72^\circ 48' 50''.$$

Beobachtet wurden vorwaltend:

$$p = \infty P^2 \{120\} : c = \infty P \{001\}$$

$$r' = + P \infty \{101\};$$

untergeordnet

$$a = \infty P \infty \{100\}; b = \infty P \infty \{010\}$$

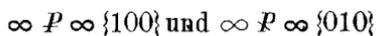
und folgende Winkelwerte gefunden:

	Berechnet	Gemessen
$c(001) : a(100) =$	$72^\circ 48' 50''$	$72^\circ 51'$
$: b(010) =$		90°
$: p(120) =$		$80^\circ 18'$
$p(120) : a(100) =$	$55^\circ 14'$	$55^\circ 12'$
$: b(010) =$	$34^\circ 46'$	$34^\circ 48'$
$: p'(\bar{1}20) =$	—	$69^\circ 32'$
$: p''(1\bar{2}0) =$	$110^\circ 28'$	$110^\circ 28'$
$r'(\bar{1}01) : c(001) =$	—	$48^\circ 36'$
$: a'(\bar{1}00) =$	$58^\circ 35' 10''$	$58^\circ 33'$
$: p'(\bar{1}20) =$	$72^\circ 42' 30''$	$72^\circ 38'$

¹ Die grosse Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers, sowie seine Schwerlöslichkeit in Chloroform gestatten es, ihn leicht rein zu erhalten. So habe ich gefunden, dass man das Xylenylbromid auch aus rohem Paraxylol (aus dem Xylol des Handels durch Entfernung des Ortho- und Metaxylols mit concentrirter Schwefelsäure) darstellen kann, allerdings neben

Der Habitus der Krystalle ist langsäulig durch Vorwalten von $\infty P 2 \{120\}$, doch wurden auch einzelne kurzsäulige Krystalle beobachtet mit gleichmässiger Ausbildung von $\infty P 2 \{120\}$; $oP \{001\}$ und $+ P \infty \{101\}$.

Die beiden Formen



treten als schmale Abstumpfungsfächen auf, u. zw. das erstere breiter und bei weitem häufiger als das letztere.

Zur Analyse wurden 0,4019g des Bromids mit Wasser im geschlossenen Rohr durch 5 Stunden auf 200 — 210° erhitzt, der Röhreninhalt auf 250cc gebracht und in 100cc der Flüssigkeit die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs bestimmt.

Erhalten 0·28483 Ag Br. entsprechend 75·48% Br, berechnet für $C_8 H_6 Br_4$, 75, 82% Br.

Eine Elementaranalyse ergab 23·00% C, während für das Tetrabromid 22·74% C berechnet sind.

Es ist dieses Bromid demnach ein Paraxylenylbromid, und zwar, wie dies aus der weiter unten zu beschreibenden Ueberführung in den Terephtalaldehyd hervorgeht, das symmetrische Paraxylenylbromid.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, und schwer löslich in Alkohol; es löst sich ziemlich schwer in Aether und kaltem Chloroform, leicht in heissem Chloroform und in Benzol. Es ist geruchlos, erhitzt man es aber mit Wasserdämpfen, so tritt ein stechender, zimmtähnlicher Geruch auf.

Beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung unter gewöhnlichem Druck wird es kaum angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser im Rohr, wie oben angegeben, so entsteht ein in langen, feinen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 330° noch nicht schmilzt und in Wasser und Alkohol kaum löslich ist; er löst sich aber leicht in kohlen-saurem Natron und wird durch Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt. Dadurch ist die Substanz als Terephtalsäure charakterisirt, die sich (wahrscheinlich

einer beträchtlichen Menge schwarzer Schmierer, von denen es sich aber infolge seiner Eigenschaften leicht trennen lässt. Man kann also aus rohem Paraxylole reinen Terephtalaldehyd bekommen.

neben Terephtalalkohol) aus dem zuerst entstandenen Aldehyd gebildet hat.

Sehr glatt verläuft die Verseifung des Bromids mit Schwefelsäure.

Ueberführung des symm. Paraxylenylbromids im Terephtalaldehyd.

Zu diesem Ende erhitzt man das fein gepulverte Bromid mit etwa dem 3fachen Gewichte englischer Schwefelsäure (sp. Gew. 1,825) auf 120—130°¹), wobei eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Brom auftritt. War die Menge des angewandten Bromids nicht sehr gross, so ist die Reaction in wenigen Minuten beendet und alles in Lösung gegangen.

Beim darauffolgenden Ausgiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich der Aldehyd in feinen Nadeln aus, die schon nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein waren.

Der Terephtalaldehyd bildet farblose, glänzende, flache Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkte 116° und zeigt alle von Grimaud angegebenen Eigenschaften.

Er sublimirt schon unter 100° und siedet bei etwa 245—248° (771 *mm* Barometerstand) ohne Zersetzung. Die Phenylhydracinverbindung bildet schöne, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol), die gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

¹ Die Zersetzung des Bromids durch Schwefelsäure beginnt schon bei 100°.

Geht die Temperatur über 160°, so bildet sich neben dem Aldehyd eine beträchtliche Menge eines rothen, in Wasser unlöslichen Körpers.
