

Über einige Derivate der Metamethylphenyllessigsäure

von

Michael Seńkowski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Diese Säure ist von Radziszewski und Wispek¹ aus dem Metaxylylbromid in der Weise wie Phenyllessigsäure aus Benzylbromid dargestellt worden. Ich habe zur Ergänzung der Arbeit dieser Chemiker noch Ester und Nitroverbindungen der Säure dargestellt.

Was die Darstellungsmethode der Metamethylphenyllessigsäure anbelangt, ist zu bemerken, dass es vortheilhaft ist, sowohl das Bromid als auch das Cyanid vorher durch Destillation zu reinigen, da neben dem Xylylbromid sehr viel Xylylenbromid entsteht, gleichgiltig, ob man das Xylol bei 150° C. oder an der Sonne bromirt.

Die beste Ausbeute an Xylylcyanid erlangt man, wenn man in das in heissem 70⁰/₀igen Alkohol gelöste Kaliumcyanid eine Mischung von Xylylbromid und Alkohol von 95⁰/₀ eintropfen lässt.

Metamethylphenyllessigsäuremethylester



wurde durch Sättigung einer Lösung der Säure in der fünffachen Menge Methylalkohols mit Chlorwasserstoff erhalten. Nach Verdampfen des Chlorwasserstoffes und Alkohols wurde eine nach Phenyllessigsäureester riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 228 bis 229° C. siedet und bei 17·5° C. das specifische Gewicht 1·044 besitzt.

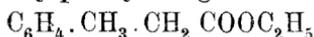
¹ Ber. d. deutschen chem. Ges. XVIII. 1279.

0·1315 g dieser Verbindung im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0·3517 g CO₂ gleich 72·93% C statt 73·15%

0·0888 g H₂O „ 7·50% H „ 7·32%

Metamethylphenylessigsäureäthylester



wurde auf dieselbe Weise wie der vorherige erhalten. Es ist eine bei 237—238° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 17·5° C. das spezifische Gewicht 1·018 zeigt und im Ubrigen dem Methylester sehr ähnlich ist.

0·1587 g davon im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

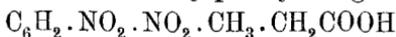
0·3213 g CO₂ gleich 74·04% C statt 74·16%

0·0860 g H₂O „ 8·13% H „ 7·83%

Die Nitroverbindungen der Metamethylphenylessigsäure.

Es gelang mir nicht, die Mononitroverbindungen im isolirten Zustande darzustellen. Das durch Auflösen der Säure in kaltgehaltener concentrirter Salpetersäure erhaltene Product schmolz bei 70—110° C. und konnte weder durch mehrmalige Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Krystallisation der Baryumsalze auf constanten Schmelzpunkt gebracht werden. Der Äthylester dieser Säure ist eine ölartige Flüssigkeit, welche noch bei —30° C. flüssig blieb.

Dinitrometamethylphenylessigsäure



wurde durch Auflösen der Metamethylphenylessigsäure in concentrirter Salpetersäure erhalten, ohne die Mischung zu kühlen. Die Lösung wurde einige Minuten lang im Wasserbade erwärmt und dann in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Nitroverbindung, aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt unter Zersetzung bei 173—174° C. Analysen derselben gaben nachstehende Resultate:

I. 0·2376 g Substanz gaben 25·6 CC.N bei B = 755 mm, t = 18·2 C. oder 12·2% N statt 11·66%.

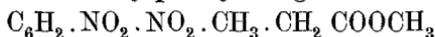
II. 0·2486 g gaben 0·4114 g CO₂ oder 45·14% C statt 45%

0·0883 g H₂O „ 3·54% H „ 3·33%

berechnet für obige Formel.

Die Salze der Dinitrosäure sind sehr unbeständig, zersetzen sich allmählig schon in der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen. Da die Zersetzungsproducte dieser Salze aus bei 93° C. schmelzendem Dinitroxylol und kohlen-sauren Salzen bestehen, welche mit neuer Menge der Dinitrosäure die entsprechenden Salze und Kohlensäure geben, so genügt sehr wenig Alkali, um unbegrenzte Mengen der Säure glatt in Dinitroxylol und Kohlensäure zu spalten.

Dinitrometamethylphenyllessigsäuremethylester



entsteht durch Sättigung einer Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff. Nach Abdestilliren von Alkohol und nach Waschen mit Wasser bildete er eine gelbliche Flüssigkeit, die erst nach längerem Stehen erstarrte. Aus Benzin krystallisirt es in dünnen gelblichen Nadelchen, die bei 41° schmelzen.

0·2895 g Substanz gaben 30·4 CC. N bei B = 735·5 t = 22·6 oder 11·48% N statt 11·02%.

Dinitrometamethylphenyllessigsäureäthylester

wurde auf analoge Weise wie der Methylester dargestellt. Er erstarrt leichter wie der Methylester und krystallisirt aus Benzin in Nadelchen, die bei 68° C. schmelzen.

0·2122 g Substanz gaben 21·3 CC. N bei B = 733 t = 24·6 oder 10·83% N statt 10·44%

berechnet für die Formel: $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{COOC}_2\text{H}_5$.