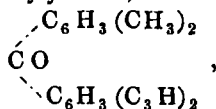


498. E. Ador u. Fr. Meier: Darstellung und Derivate der Xylylsäure.

(Eingegangen am 10. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht das Xylylketon,



darzustellen, aus welchem durch Wasserabspalten ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ entsteht ¹⁾, leiteten wir einen Strom Kohlenoxydchlorid in ganz reines (1:3) Xylol, welches durch Zersetzen des xylolsulfosauren Natriums mit Schwefelsäure erhalten worden war. Anstatt indessen den Kohlenwasserstoff kalt zu sättigen und nach und nach Aluminiumchlorid zuzufügen, leiteten wir das Kohlenoxyd in Xylol in Gegenwart eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid und erhitzen von Zeit zu Zeit auf 100°. Nachdem das Reactionsprodukt in Wasser gegossen und mit Natronlauge gewaschen worden, wurde destillirt. Zunächst ging Xylol über; dann von 170—320° ein Oel, welches nadel förmige Krystalle abscheidet, die nichts anders als Xylylsäure sind.

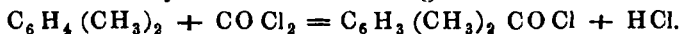
Man erhält sie leicht rein durch Ausziehen mit einem Alkali, Füllen und Krystallisiren aus Alkohol in Form langer Prismen, die bei 126° schmelzen und von denen die Analyse ergab

$$\text{C} = 71.78^\circ$$

$$\text{H} = 6.72^\circ.$$

Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt $\frac{\text{C}}{\text{H}} = \frac{72}{6.66}$ pCt.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf nur ein Molekül Xylol nach der Gleichung:



Das sich mit Wasser zersetzende Chlorid giebt dann die Säure.

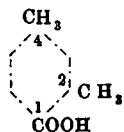
Diese Reaction ist vollkommen analog mit der von Friedel, Crafts und Ador schon bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol ²⁾ und auf Toluol ³⁾ beobachteten. Wir erhielten Benzoösäure und Paratoluylsäure indessen nur beim Xylol, und da wir auf diese Weise eine ganz bedeutende Menge Xylylsäure erhielten, glauben wir, dass dies die beste Art und Weise der Darstellung ist. Diese Methode scheint übrigens für die Bildung der einbasischen Säuren, wenn man von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ausgeht, allgemein zu sein.

¹⁾ Diese Berichte XI, 399.

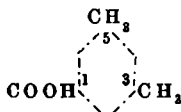
²⁾ Archives des Sc. Phys. et Nat. 1877, LX, 351. Diese Berichte X, 1854.

³⁾ Archives des Sc. Phys. et Nat. 1877, LX, 503. Diese Berichte X, 2173.

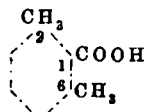
Durch die oben angeführte Reaction des Kohlenoxychlorids auf Metaxylyl können drei verschiedene Säuren entstehen:



Xylylsäure 126°



Mesitylsäure 166°



Unbekannt.

von denen die zwei ersten 1.2.4 (schmilzt bei 126°) und 1.3.5 (bei 166° schmelzend) bekannt sind.

Unsere Säure schmilzt genau bei 126° und krystallisirt ausschliesslich in Form grosser, klinorhombischer Prismen, wie dies schon von Fittig und Laubinger ¹⁾ für die Xylylsäure angegeben wurde.

Beilstein und Hirzel ²⁾ hatten den Schmelzpunkt bei 103° gefunden. Diese Chemiker hatten sie durch Oxydation des Pseudocumols erhalten, von einer anderen Seite wurde sie von Kekulé ³⁾ aus Monobromisoxylol dargestellt, so dass die Constitution sicher 1.2.4 ist.

Unsere Säure kocht bei 267° (Barometer 727 mm), Beilstein und Hirzel fanden 273°.

Das xylylsaure Barium krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in Form dicker, harter Blätter. Bis auf 160° erhitzt, beginnt es schon sich zu zersetzen. Die Analyse ergab

Gefunden	Berechnet für	
	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \end{array} \right]_2$	Ba
Ba 31.26 pCt.	31.49 pCt.	

Das Kalksalz krystallisirt in Form durchsichtiger, klinorhombischer Prismen, die sich nur langsam in Wasser wieder lösen.

Das Ammoniaksalz ist sehr löslich in Wasser und kann daraus beim langsamen Abdunsten in Form keiner, prismenähnlicher Krystalle erhalten werden, es zersetzt sich indessen schon beim Eintrocknen auf dem Wasserbade.

Das xylylsaure Silber ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem. Etwas löslicher ist es in absolutem, kochenden Alkohol, aus welchem es beim Erkalten (ganz wie aus heissem Wasser) in Form mikroskopischer, zu Büscheln vereinigter Nadeln auskrystallisirt.

Bei der Analyse erhielten wir:

Ag = 42.26 pCt. und Ag = 42.04 pCt.,
während die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ verlangt
Ag = 42.02 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 271.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 508.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 178.

Das Xylylsäurechlorid, C_6H_3 , wird leicht erhalten, indem

man die Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Reaction beginnt und verläuft lebhaft, sobald die Substanzen zu schmelzen anfangen. Nach mehrmaligem Fractioniren erhält man es als farblose Flüssigkeit, die von $234-236^\circ$ siedet und sich an feuchter Luft ziemlich rasch zersetzt. Abgekühlt, erstarrt es in Form von zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bis 1.5 cm lang werden. Sie schmelzen bei $25.5-25.6^\circ$.

Das Amid wurde dargestellt durch Zusammenreiben von Xylylsäurechlorid mit kohlensaurem Ammon. Die Reaction ist ziemlich lebhaft. Die weisse Masse, welche dabei entsteht, wird mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak erhitzt.

Das Amid ist fast unlöslich in kaltem Wasser; aus der heissen Lösung scheidet es sich in Form von fächerartig vereinigten Nadeln ab; oft bilden sie auch unregelmässige Büschel. Aus Alkohol, in dem es sehr löslich ist, krystallisirt es in Nadeln, die prismenähnliche Büschel bilden, welche letztere meistens 4 und 4 oder 6 und 6 zu Kreuzen vereinigt sind, von denen jeder Arm bis 1 cm Länge erreichen kann. Sie schmelzen bei 181° . Nach dem Sublimiren, wobei man sie als feine, sehr lange Nadeln erhält, schmelzen sie bei 179° .

Die Analyse ergab

Gefunden		Berechnet für
		C_6H_3
		$\text{O} \cdot \text{NH}_2$
C	72.29	72.48
H	7.39	7.38.

Das Amid ist sehr beständig, von Natronlauge wird es nicht zersetzt, selbst bei längerem Kochen. Dagegen erhält man sehr leicht beim Erhitzen des Amids mit Salzsäure auf 180° in zugeschmolzenem Rohre die Xylylsäure, die wieder bei 126° schmilzt, zurück.

Das Amid löst sich in Säuren, indem es nicht sehr beständige Salze bildet. So erhält man das salzsaure Amid durch Lösen in concentrirter Salzsäure. Aus der ziemlich concentrirten Lösung bilden sich nach und nach kurze, prismatische, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Wenn man Wasser zufügt, so zersetzt sich die Verbindung und zwar sehr schnell wenn sie sich in Lösung, dagegen nur sehr langsam, wenn sie sich in Form von Krystallen vorfindet.

Die zwischen 228 und 234° siedenden Portionen des Xylylsäurechlorids ergeben beim Verwandeln in Amid einen bei 172° schmelzenden Körper, und wurde dieser Schmelzpunkt nicht erhöht, weder durch wiederholtes Umkrystallisiren noch Sublimiren. Beim Krystalli-

siren aus Alkohol erhielt man nur zu Fächern und nie zu Kreuzen vereinigte Nadeln, und die Anordnung der feinen Nadeln, welche man beim Krystallisiren aus heissem Wasser erhält, ist ein wenig anders als beim Amid vom Schmelzpunkt 181° . Beim Zersetzen dieses Amids mit einer Säure haben wir von Neuem eine bei $125-126^{\circ}$ schmelzende Säure erhalten, also gerade wie die Xylylsäure, welche man beim Zersetzen des bei 181° schmelzenden Amids erhält. Leider hatten wir nicht genug von diesem Amid um weitere Untersuchungen anzustellen und um uns zu vergewissern, ob es vielleicht von der dritten isomeren, noch unbekannten Säure stamme.

Das Anilid oder Phenylxylylamid bildet sich beim Zusatz des Chlorürs (in kleinen Portionen) zu Anilin. Die Reaction ist sehr lebhaft. Man erwärmt noch einige Zeit. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus, die sehr wenig löslich sind in Wasser, selbst in heissem; leichter lösen sie sich in Alkohol, aus dem nur kurze, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 138.5° schmelzen, sich wieder absetzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_3 $\begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C	79.86	80
H	6.76	6.66.

Dieses Anilid zersetzt sich schon theilweise, wenn man es mit Salzsäure kocht.

Genf, im August 1879.

499. C. Liebermann und J. Homeyer: Ueber eine eigenthümliche Bildung von Tolantetrachlorid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einer in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Darstellung von Benzotrichlorid durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol ereignete es sich, dass der Inhalt mehrerer grosser Kolben beim Erkalten fast vollständig, zu durch anhaftende Mutterlauge braun gefärbten Krystallen, erstarrte. Dieselben liessen sich nach dem Absaugen und Abpressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol leicht reinigen, und wurden dann als farblose, demantglänzende, nach allen Richtungen wohlausgebildete Krystalle, von denen ca. 10 kg gewonnen wurden, erhalten.