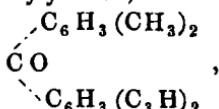


**498. E. Ador u. Fr. Meier: Darstellung und Derivate der Xylylsäure.**

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

In der Absicht das Xylylketon,



darzustellen, aus welchem durch Wasserabspalten ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$  entsteht<sup>1)</sup>, leiteten wir einen Strom Kohlenoxychlorid in ganz reines (1:3) Xylol, welches durch Zersetzen des xylosulfosauren 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 erhitzten von Zeit zu Zeit auf  $100^\circ$ . Nachdem das Reactionsprodukt in Wasser gegossen und mit Natronlauge gewaschen worden, wurde destillirt. Zunächst ging Xylol über; dann von  $170 - 320^\circ$  ein Oel, welches nadelförmige Krystalle abscheidet, die nichts anders als Xylylsäure sind.

Man erhält sie leicht rein durch Ausziehen mit einem Alkali, Fällen und Krystallisiren aus Alkohol in Form langer Prismen, die bei  $126^\circ$  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  $\text{C} = 72$  pCt.  
 $\text{H} = 6.66$  - .

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.

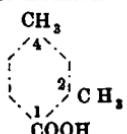
Diese Reaction ist vollkommen analog mit der von Friedel, Crafts und Ador schon bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol<sup>2)</sup> und auf Toluol<sup>3)</sup> beobachteten. Wir erhielten Benzoësäure und Paratoluylsäure indessen nur beim Xylol, und da wir auf diese Weise eine ganz bedeutende Menge Xylylsäure erhalten, 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 899.

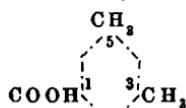
<sup>2)</sup> Archives des Sc. Phys. et Nat. 1877, LX, 851. Diese Berichte X, 1854.

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

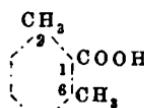
Durch die oben angeführte Reaction des Koblenoxychlorids auf Metaxylol können drei verschiedene Säuren entstehen:



Xylylsäure 126°



Mesitylensäure 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 krystallisiert ausschliesslich in Form grosser, klinorhomischer Prismen, wie dies schon von Fittig und Laubinger<sup>1)</sup> für die Xylylsäure angegeben wurde.

Beilstein und Hirzel<sup>2)</sup> hatten den Schmelzpunkt bei 103° gefunden. Diese Chemiker hatten sie durch Oxydation des Pseudocumols erhalten, von einer anderen Seite wurde sie von Kekulé<sup>3)</sup> 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 xylysaure Barium krystallisiert 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	[ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , Ba] COO
Ba 31.26 pCt.		31.49 pCt.

Das Kalksalz krystallisiert in Form durchsichtiger, klinorhomischer Prismen, die sich nur langsam in Wasser wieder lösen.

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

Das xylysaure 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 auskrystallisiert.

Bei der Analyse erhielten wir:

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

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 271.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1866, 503.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 178.

$\text{CH}_3)_2$   
 Das Xylylsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_3$ , wird leicht erhalten, indem  
 $\text{COCl}$

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, krystallisiert es in Nadeln, die prismenähnliche Büschel bilden, welch 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  $181^\circ$ . Nach dem Sublimiren, wobei man sie als feine, sehr lange Nadeln erhält, schmelzen sie bei  $179^\circ$ .

Die Analyse ergab

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3$ $\text{O} \cdot \text{NH}_2$
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  $180^\circ$  in zugeschmolzenem Rohre die Xylylsäure, die wieder bei  $126^\circ$  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  $234^\circ$  siedenden Portionen des Xylylsäurechlorids ergeben beim Verwandeln in Amid einen bei  $172^\circ$  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° 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 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHCO}$
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 wohl ausgebildete Krystalle, von denen ca. 10 kg gewonnen wurden, erhalten.