

451. Georg M. J. Schrader: Ueber Bromäthylxyloläther.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Im Gegensatz zu Fuchs¹⁾, der im Aethylenbromid beide Bromatome gleichzeitig durch Reste ($\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$) des Parakresols ersetzt hat, versuchte ich, dem Beispiele Weddige's²⁾ und Schreiber's³⁾ folgend, nur für das eine Bromatom einen Phenolrest, und zwar den des α -*m*-Xylenols, einzuführen.

Zu diesem Zwecke löste ich 18.8 g Natrium in etwa 300 ccm abs. Alkohol, fügte zu der erkalteten Lösung 100 g α -*m*-Xylenol und etwa 500 g Aethylenbromid hinzu und erhitze das Gemisch im geräumigen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis es neutral reagirt, was in etwa 4 Stunden der Fall war.

Ich konnte nun feststellen, dass sich bei dem grossen Ueberschuss von Aethylenbromid kein Aethylen-dixyloläther (s. S. 2403) gebildet hatte, und durfte es daher unterlassen, das Oel, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Hauptmenge des überschüssigen Aethylenbromids erhalten war, noch durch Destillation mittels Wasserdampf zu reinigen, eine Operation, welche bei der Schwerflüchtigkeit des erhaltenen Körpers sehr zeitraubend gewesen wäre. Dieses Oel, das aus unangegriffenem Xylenol, Aethylenbromid und dem gewünschten Bromäthyl- α -*m*-xylenoläther, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, besteht, wurde nun vom Xylenol durch Natronlauge und vom Aethylenbromid durch fractionirte Destillation befreit.

Der Bromäthylxyloläther geht bei 263—265° und einem Barometerstande von 770 mm als eine wasserhelle, schwach braun gefärbte ölige Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug etwa 45 g, also 24 pCt. der Theorie, während aus der zum Ausschütteln verwendeten Natronlauge etwa 25 pCt. des angewendeten Xylenols zurückgewonnen wurden.

Analyse: Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$.

Procente: C 52.40, H 5.68, Br 34.93.

Gef. » » 52.12, » 5.76, » 34.73.

Phtalimidkalium und Bromäthylxyloläther.

Um im Bromäthylxyloläther das Bromatom durch die Amidogruppe zu ersetzen, bediente ich mich der bekannten Gabriel'schen Methode zur Darstellung primärer Amine.

Ein äquimolekulares Gemisch von Phtalimidkalium und Bromäthylxyloläther wurde etwa eine Stunde lang im Oelbade auf 230° bis 240° erhitzt. Das Reaktionsgemisch erstarrte in der Kälte zu

¹⁾ Diese Berichte 2, 624. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 242.³⁾ Diese Berichte 24, 189.

einer festen braunen Masse, die zur Entfernung des Bromkaliums mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Den Rückstand wäscht man mit kalter 10proc. Natronlauge und mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus abs. Alkohol um. Das so erhaltene α -*m*-Xylenoxäthylphtalimid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, bildet weissgelbe, lange Nadeln, die bei $113-114^\circ$ schmelzen und in Wasser unlöslich sind, während sie sich in den andern zur Verwendung gekommenen Lösungsmitteln¹⁾ mehr oder minder leicht lösen.

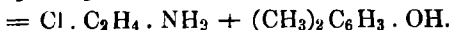
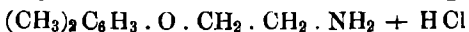
Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

Procente: C 73.22, H 5.76, N 4.74,

Gef. » » 72.95, » 5.87, » 5.10.

In der Hoffnung, das salzsaure Salz des Xylenoxäthylamins zu erhalten, erhitzte ich die Phtalimidverbindung mit einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 10 ccm conc. Salzsäure im Einschlussrohr etwa 3 Stunden lang auf 160°C .

Meine Erwartung hatte sich jedoch nicht erfüllt, denn die von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirte Reactionsflüssigkeit zeigte starken Xylenolgeruch und gab, als man sie mit Alkali übersättigte, den eigenthümlichen widerlichen Geruch des Bromäthyl- resp. Chloräthylamins; demnach hatte sich das wohl in erster Linie gebildete Xylenoxäthylamin durch die Salzsäure nach folgender Gleichung zerlegt:



Da sich die Alkylphtalaminsäuren leichter als die Alkylphtalimide durch Säuren zerlegen lassen, führte ich das Xylenoxäthylphtalimid in die zugehörige Säure über. Zu diesem Zwecke wurde die Phtalylverbindung mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt, diese Lösung dann mit kaltem Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure übersättigt; hierbei schied sich in weissen Flocken Xylenoxäthylphtalaminsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus. Aus Benzol schiesst diese Säure in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln an, die den Schmelzpunkt $130-131^\circ$ zeigen und in Wasser, Petroläther und Ligoïn unlöslich, in den andern Lösungsmitteln dagegen löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$.

Procente: C 69.01, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 68.83, » 6.26, » 4.72.

Um die Xylenoxäthylphtalaminsäure zu spalten, erhitzte ich sie mit der sechsfachen Menge conc. Salzsäure am Rückflusskühler etwa 2 Stunden lang auf dem Sandbade, bis nichts mehr in Lösung ging.

¹⁾ Bei diesen und den folgenden Lösungsversuchen gelangten folgende Krystallisationsmittel zur Verwendung: Alkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Ligoïn, Methylalkohol, Petroläther, Toluol, Wasser und Xylol.

Nach dem Erkalten filtrirte ich den ungelösten Antheil ab, wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus und verdampfte dann das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Den hierbei erhaltenen Rückstand, bestehend aus Phtalsäure und dem gewünschten salzsauren Salz des Xylenoxäthylamins, laugte ich dann mit möglichst wenig kaltem Wassers aus, filtrirte von der Phtalsäure ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade abermals zur Trockne, wobei das Chlorhydrat des Xylenoxäthylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, als gelbliche, feste Masse zurückblieb.

Es gelang mir leider nicht, dies Xylenoxäthylaminchlorhydrat analysenrein darzustellen, dagegen konnte ich es zur Bereitung anderer Salze und Derivate des Xylenoxäthylamins in Anwendung bringen.

Aus dem anfangs erwähnten »ungelösten Antheil«, der aus Phtalsäure und zurückgebildetem Xylenoxäthylphtalimid besteht, liess sich die erstere durch Auslaugen mittels verdünnten Ammoniaks entfernen und so die Phtalimidverbindung zur erneuten Umsetzung in Xylenoxäthylphtalaminsäure zurückgewinnen.

Salze des Xylenoxäthylamins.

Das Pikrat schießt aus heissem Wasser in federartig angeordneten krystallähnlichen Gebilden an, die den Schmelzpunkt $182-183^\circ$ zeigen und in Ligroin, Petroläther, Chloroform, Benzol, Xylol und Toluol unlöslich, in den andern Lösungsmitteln dagegen löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$.

Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.26.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist hellgelb und schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$.

Procente: Pt 26.25.

Gef. » » 26.17.

Das freie α -m-Xylenoxäthylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, destillirt bei $249-250^\circ$ und 763 mm Barometerstand als wasserhelle, stark alkalisch riechende ölige Flüssigkeit über, die an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure aufnimmt und dann zu einem festen, krystallinischen Brei erstarrt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: C 72.73, H 9.09.

Gef. » » 72.34, » 9.17.

Die Benzoylverbindung der Base, Xylenoxäthylbenzamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ONHCO}\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadelchen vom Schmp. $117-118^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 75.84, H 7.06.

Gef. » » 75.64, » 7.24.

Das Xylenoxäthylacetamid, $C_{10}H_{13}ONHCOCH_3$, krystallisiert aus Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, erst nach mehrtägigem Stehen in schönen langen, weissen Nadeln vom Schmp. $70-71^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$.

Procente: C 69.57, H 8.21.

Gef. » » 69.45, » 8.42.

Der α -m-Xylenoxäthylharnstoff, $(CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.NH.CO.NH_2$, krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. $132-133^{\circ}$ und ist unlöslich in Ligroin, Petroläther und absolutem Aether, dagegen löslich in den andern bereits genannten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

Procente N 13.46.

Gef. » » 13.67.

Weiteres Verhalten des Bromäthyl- α -m-xylenoläthers.

1. Gegen Anilin: Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Anilin und Bromäthylxylenoläther wurde 2 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt, und alsdann das überschüssige Anilin mittels Wasserdampf abgeblasen; hierbei hinterblieb als helles Oel Xylenoxäthylanilin, $(CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.NH.C_6H_5$, welches in Form seines sehr wenig löslichen Chlorhydrates analysirt wurde. Das Salz schießt aus heissem absoluten Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. $183-184^{\circ}$ an.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}NOCl$.

Procente: C 69.19, H 7.21, N 5.04.

Gef. » » 69.06, » 7.28, » 5.30.

2. Gegen Ammoniak: In der Erwartung, nach Maassgabe der von Weddige und von Schreiber gemachten Beobachtungen zu einem secundären Amin zu gelangen, schloss ich den Bromäthylxylenoläther mit alkoholischem Ammoniak in ein Schliessrohr ein und erhitzte die entstandene Lösung 2 Stunden hindurch auf $100^{\circ}C$. Nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks erhielt ich einen weissen Krystallbrei, der im Wesentlichen aus Bromammonium und Xylenoxäthylaminbromhydrat bestand; letzteres konnte durch Ausziehen mit wenig siedendem abs. Alkohol isolirt und durch Ueberführung in das bereits dargestellte, bei $182-183^{\circ}$ schmelzende Pikrat identificirt werden. Die entsprechende secundäre Base konnte ich nicht nachweisen.

3) Alkoholisches Kali führt den Bromäthylxylenoläther in den zwischen 250° und $253^{\circ}C$. bei 764 mm Barometerstand siedenden Xylyläthylglycoläther, $C_8H_9.O.C_2H_4.OC_2H_5$, über.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$.

Procente: C 74.23, H 9.28.

Gef. » » 73.96, » 9.60.

4) Natriummethylat verwandelt den Bromkörper in den bei 245—247° und 760 mm Barometerstand destillirenden Xylylmethylglycoläther, $C_8H_9 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OC_2H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$.

Procente: C 73.33, H 8.89.

Gef. » » 72.93, » 9.01.

5) Natriumphenolat liefert den aus verdünntem Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 76—77° anschliessenden Xylylphenylglycoläther, $C_8H_9 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$.

Procente C 79.34, H 7.43.

Gef. » » 79.31, » 7.45.

6) Cyankalium: Nachdem ich den Bromäthylxylenoläther in Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelöst hatte, liess ich durch den Kühler eine gesättigte wässrige Auflösung von Cyankalium, und zwar drei Moleküle auf ein Molekül des Bromäthylxylenoläthers, hinzufliessen und das Gemisch dann zwei Stunden lang kochen. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der hierbei erhaltene Rückstand zur Entfernung der Alkalisalze mit kaltem Wasser ausgelaugt, und das Ungelöste aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich weisse lange Nadeln ausschieden, die bei 110° schmolzen und der Analyse zufolge Aethylendixylenoläther, $C_8H_9 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_8H_9$, darstellten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}O_2$.

Procente: C 80.00, H 8.14.

Gef. » » 79.91, » 8.19.

Dieser Körper ist in den sämmtlichen bereits genannten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich.

Die hier beobachtete eigenthümliche Wirkungsweise des Cyankaliums lässt sich, wie bereits Schreiber bei der ähnlich verlaufenden Reaction zwischen Cyankalium und Bromäthylkresoläther bemerkt hat, erklären unter der Annahme, dass das Cyankalium hier wie ein Alkali verseifend gewirkt hat unter Bildung von Glycolbromhydrin oder Glycol und Xylenolkalium, welches letztere sich aldann mit einem noch unangegriffenen Molekül Bromäthylxylenoläther weiter umsetzt.