Orthoxylol aus dem durch Toluol und Brom gebildeten flüssigen Bromtoluol;

von *Paul Jannasch* und *H. Hübner* *).

(Eingelaufen den 29. August 1873.)

Aus Brom und Toluol entsteht bekanntlich ein Gemisch von zwei Monobromtoluolen, die sich sehr scharf von einander unterscheiden lassen. Das Monobromtoluol, welches krystallisiert, gehört der Parareihe an, da es oxydirt die Parabrombenzoësäure (Schmelzpunkt 251°) liefert. Es liegen viele Gründe dafür vor, in dieser Verbindung die Methylgruppe und das Bromatom möglichst entfernt stehend zu denken.

Das zweite Monobromtoluol giebt bei der Oxydation keine Säure, während das dritte Monobromtoluol, welches nicht aus Brom und Toluol erhalten wird, bei der Oxydation die Metabrombenzoësäure (Schmelzpunkt 154°) liefert.

Man ist daher genöthigt, das flüssige zweite, aus Toluol und Brom entstehende Monobromtoluol der Orthoreihe zuzuzählen. Mit dieser Annahme stimmen die Eigenschaften dieses Bromtoluols gut überein. Man ist ziemlich allgemein dahin überein gekommen, in diesen Verbindungen die zwei für Wasserstoff in das Benzol eintretenden Bestandtheile möglichst benachbart gelagert anzunehmen.

Aus dem Paramonobrombenzol ist bereits das Parabimethylbenzol (Paraxylol) **) und die Paratoluylsäure (das Paramethylcarboxylbenzol) dargestellt worden. Es kam nun darauf an, auch das Orthobimethylbenzol darzustellen und zwar aus dem durch Brom und Toluol erzeugten Orthobromtoluol und aus diesem Orthoxylol dann die Orthotoluylsäure (das Orthomethylcarboxylbenzol) zu gewinnen.

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 706.

**) Dasselbst 1871, 117.

In der nachfolgenden Untersuchung wollen wir zeigen, wie aus dem durch Brom und Toluol dargestellten Gemisch von Monobromtoluolen das Orthoxylol, freilich nicht rein, und aus diesem reine Orthotoluylsäure dargestellt werden kann.

Als Ausgangspunkt zu dieser Untersuchung dienten etwas mehr als 800 Grm. flüssiges Bromtoluol, das selbst nach stundenlangem Verweilen in sehr sorgfältig bereiteten Kältemischungen sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung nicht mehr die geringste Spur von krystallisirtem Bromtoluol ausschied. Der Alkohol wurde von diesem Gemisch darauf abdestillirt, das zurückbleibende Bromid anhaltend mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und darauf mehrere Tage lang über Schwefelsäure gestellt.

In dem abdestillirten Weingeist erzeugte Wasser einen reichlichen Niederschlag von Bromtoluol; es werden demnach beträchtliche Mengen desselben mit dem Alkoholdampf übergerissen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß an der Verdampfung das krystallisirte Bromtoluol (welches immer noch reichlich diesem flüssigen Bromtoluol beigemischt ist) wegen seiner ungemein großen Neigung sich, ähnlich wie Campher, zu verflüchtigen, besonders großen Antheil nimmt und so eine größere Reinheit der rückbleibenden flüssigen Verbindung erzielt wird. Endlich wurde das flüssige Bromtoluol auch noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit vielen blanken Natriumscheiben gebracht. Die Natriumstücke wurden nicht angegriffen.

Das so behandelte Bromtoluol zeigte bei der Destillation sehr bald den Siedepunkt 179° (nur der untere Theil des Thermometers war im Dampf). Weitaus der größte Theil der Flüssigkeit ging von 179 bis 180° über; als das Thermometer diesen letzten Grad zeigte, war nur noch eine kleine Menge Flüssigkeit im Kolben.

Die innerhalb des einen Grades übergegangene Menge von 475 Grm. Bromtoluol wurde zur Darstellung des Dimethylbenzols mit Jodmethyl und Natrium benutzt. 300 Grm. dieses Bromtoluols wurden in Mengen von 50 Grm., mit ungefähr dem gleichen Volum von ganz reinem Benzol verdünnt, zum dreifachen Gewicht der zur Umsetzung nothwendigen Menge Natrium und dem anderthalbfachen Gewicht der nothwendigen Menge Jodmethyl gebracht.

Die Umsetzung verlief bei Kühlung mit Wasser ruhig und stetig, leitete sich immer erst nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein und nahm durchschnittlich 2 Tage in Anspruch. Benzol ist nie überdestillirt.

Nach vollständiger Umsetzung wurde das Benzol im Wasserbad abdestillirt und sodann mit einer grossen Flamme alle Flüssigkeit aus dem Kolben ausgetrieben. Das Gemenge der so bereiteten Kohlenwasserstoffe wurde nun sehr genau destillirt.

Toluol hatte sich gar nicht oder nur in sehr geringer Menge gebildet, wie dies zu erwarten war.

Die Hauptmenge, 52 Grm. der so erzeugten Kohlenwasserstoffe, siedete schliesslich, ohne zugesetztes Natrium anzugreifen, stetig bei 141 bis 143° während der Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben war. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff roch schwach und angenehm aromatisch und erstarrte *nicht* auch nach stundenlangem Verweilen in einer Kältemischung von — 22°. Ein zwei Grad unter dem Siedepunkt der Hauptmenge übergehender Antheil von 5 Grm. Kohlenwasserstoff konnte ebenfalls nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Es wird sich zeigen, dass dieser bei 141 bis 143° siedende Kohlenwasserstoff kein reines Orthoxylol ist; es ist ihm noch etwas Paraxylol beigemengt; demnach war es zwecklos, sorgfältige Analysen von diesem Kohlenwasserstoff auszuführen.

Oxydation des bei 141 bis 143° siedenden Xylols.

15 Grm. des Kohlenwasserstoffs wurden in drei geräumigen Kolben mit einer mit dem zweifachen Raummafs Wasser verdünnten käuflichen Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke drei Tage lang im Kochen erhalten.

Die in dieser Zeit gebildeten einbasischen festen krystallisirten Säuren wurden darauf mit Wasserdämpfen übergerissen, an Natrium gebunden und aus stark eingengtcr Lösung des Natriumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Zur Entfernung kleiner Mengen mitgerissener Nitrosäuren wurden dann die Säuren mit etwas Zinn und Salzsäure gekocht. Man konnte schon bei dieser Gelegenheit bemerken, dafs man es mit einem Gemisch von Säuren zu thun hatte, da die Krystalle *sehr leicht* unter der Flüssigkeit schmolzen.

Die geschmolzene Säure wurde darauf wieder in Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt, gewaschen und endlich mit reinem Doppelspath in das Kalksalz übergeführt.

Durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze der hier gemischten Orthotoluylsäure und Paratoluylsäure konnten diese Säuren getrennt werden.

Nach wiederholter Krystallisation des sich zuerst abscheidenden Kalksalzes erhielt man reines paratoluylsaures Calcium, während alles orthotoluylsaure Calcium in den Mutterlaugen blieb. Dieses Salz enthielt drei Atome Krystallwasser.

0,3470 Grm. des paratoluylsauren Calciums gaben 0,0508 Wasser oder 14,63 pC. H_2O .

Für die Formel $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot COO)_2Ca + 3 H_2O$ berechnen sich 14,83 pC. H_2O .

Da in dem Gemisch der hier behandelten Kalksalze das orthotoluylsaure Calcium sehr stark vorherrschte, so konnten leicht, nach Entfernung des paratoluylsauren Calciums, nach einander 5 bis 6 nahezu reine Krystallisationen von orthotoluylsaurem Calcium erhalten werden. Erst die letzten Mutterlaugen waren wieder Gemische.

Das *orthotoluylsaure Calcium* bildet sich kreuzende Nadelbüschel von ziemlicher Härte, zuweilen tritt es auch in vereinzelt sternförmig vereinten Prismen auf.

0,4010 Grm. des Salzes gaben bei 180° 0,00420 H₂O.

0,4010 Grm. des Salzes gaben 0,0665 CaO und 0,0475 Ca, d. h.

	Berechnet		Gefunden
(C ₆ H ₄ · CH ₃ · COO) ₂ Ca	310	—	—
+ 2 H ₂ O	36	10,40	10,47
	346.		
	Berechnet		Gefunden
(C ₆ H ₄ · CH ₃ · COO) ₂	270	—	—
Ca	40	12,90	13,23
	310.		

An reinen Säuren erhielten wir fast 1 Grm. Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 176°) und etwas mehr als 2 Grm. Orthotoluylsäure (Schmelzpunkt 100°). Berücksichtigt man aber, wie viel leichter die nahezu ganze Menge einer schwerlöslichen Verbindung als die einer leichtlöslichen rein abgeschieden werden kann, ferner dafs bei den eben angeführten Angaben der Mengenverhältnisse der Säuren die durch das Waschen der Säuren gelöste Menge nur bei der Orthosäure beträchtlich ist und diese wie die in den letzten Mutterlaugen enthaltene, ebenfalls fast ausschliesslich aus Orthosäure bestehende Säuremenge nicht mitgerechnet wurde; so mufs man annehmen, dafs in dem verarbeiteten Xylolgemisch mindestens 75 pC. Orthoxylol vorhanden waren.

Die aus den angeführten Calciumsalzen abgeschiedene Orthosäure wurde, um sie so vollständig zu reinigen, dafs ihr Schmelzpunkt mit Sicherheit bestimmt werden konnte, noch einmal mit Doppelspathpulver gekocht, das erhaltene Kalksalz umkrystallisirt und die Säure aus aufeinander folgenden Krystallisationen abgeschieden.

Der Schmelzpunkt lag meist genau bei 104 bis 105°. Nur aus einigen späten Krystallisationen abgeschiedene Säure

schmolz bei 102 bis 103°, aber auch diese Säure zeigte nach der Verflüchtigung durch Papier den Schmelzpunkt 104°. Auch als die Orthotoluylsäure aus wässriger Lösung sich abgeschieden hatte, zeigte sie den Schmelzpunkt 104° und die Mutterlauge dieser Krystalle gänzlich eingedampft hinterließ Krystalle, die ebenfalls bei 104 bis 105° schmolzen. Endlich, als das Kalksalz aus verdünntem Alkohol nach dem Verfahren von Fittig und Ramsay umkrystallisirt wurde, erhielt man zarte, seidenglänzende Nadeln, deren Säure ebenfalls bei 104° schmolz.

0,2754 Grm. der Orthotoluylsäure gaben 0,7107 CO₂ = 0,1938 C
und 0,1582 H₂O = 0,0170 H.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	70,58	70,37
H ₁₀	10	5,88	6,17
O ₂	32	23,54	—
	138	100,00.	

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte wie beim Kochen giebt dieß nicht ganz reine Dimethylbenzol nur flüssige Verbindungen. Nach wochenlangem Stehen derselben hatten sich aber vereinzelte Krystalle in den Oeltropfen abgeschieden. Ueber diese Verbindungen soll an einer anderen Stelle berichtet werden.

Neben dem Xylol bildet sich unter den hier aufgeführten Umständen stets auch eine sehr hochsiedende Flüssigkeit, sie scheint ein Ditolyl oder ein Gemisch von Ortho- und Paraditolyl zu sein.

Schließlich sei hier bemerkt, daß es schwer ist, aus dem Bromtoluol das Toluol zurückzubilden. Natriumamalgam und Wasser sind ohne Einfluß auf krystallisirtes Bromtoluol. Jodwasserstoff wirkt bei 350° auf dasselbe ein. Jodwasserstoff ersetzt aber nicht nur das Brom im krystallisirten Bromtoluol durch Wasserstoff, sondern das gebildete Toluol scheint unter diesen Umständen noch Wasserstoff aufzunehmen, wenigstens tritt eine niedriger als Toluol siedende Flüssigkeit auf, gleich-

zeitig wird eine große Menge von Kohle abgeschieden und sehr viel Bromtoluol bleibt unverändert.

Es gelang daher nicht, auf diesem Wege aus einer großen Menge krystallisirten Bromtoluols (über 100 Grm.) vollständig reines Bromtoluol darzustellen, um seine sogenannten physikalischen Eigenschaften genau festzustellen.

Göttingen, den 15. August 1873.

Ueber die Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe ;

von *A. Houzeau* und *A. Renard* *).

Die Verfasser haben die Einwirkung des stark ozonisirten Sauerstoffgases, wie es mittelst des von Houzeau angegebenen Apparates erhalten wird, auf organische Verbindungen, zunächst auf Kohlenwasserstoffe, untersucht.

Reines *Benzol*, Siedepunkt 81° , giebt mit Ozon saure Producte, darunter Ameisen- und Essigsäure; zugleich scheidet sich ein fester Körper ab, von gelatinösem Aussehen, dem die Verfasser an seine Entstehungsweise erinnernd vorläufig den Namen *Ozobenzin* beilegen.

Das im Vacuum getrocknete Ozobenzin ist ein fester weißer amorpher Körper; es ist äußerst explosiv und detonirt sowohl durch Schlag als durch Erhitzen mit großer Heftigkeit. Die Explosion von nur einigen Decigrammen dieser Substanz bringt eine solche Lufterschütterung hervor, daß die Fenster der Zimmer unfehlbar zertrümmert werden. Es ist daher gefährlich zu handhaben und man darf zu diesen Versuchen nicht mehr als 3 bis 5 Millogramme verwenden.

Das Ozobenzin ist sehr leicht veränderlich. Sowohl an der Luft, als in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder im Vacuum zersetzt es sich rasch, indem es sich zuerst in eine klebrige Masse, danach in eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit verwandelt. Diese enthält viel Essigsäure.

*) Compt. rend. **76**, 572.