lich, dafs die beiden einbasischen Säuren bei weiterer Oxydation dieselbe zweibasische Säure liefern; wären sie Derivate verschiedener Kohlenwasserstoffe, so müßten nothwendig auch die aus beiden entstehenden zweibasischen Säuren verschieden sein.

Zweite Abhandlung.

Ueber das Trimethylbenzol, welches durch successive Einführung von zwei Methylatomen in das Toluol entsteht;

von Rud. Fittig und Paul Jannasch.

Durch frühere Untersuchungen *) ist bewiesen worden, dafs das aus dem Toluol durch Synthese entstehende Dimethylbenzol, das *Methyltoluol*, verschieden von dem Xylol, oder richtiger ausgedrückt verschieden von dem Hauptbestandtheil des Xylols, dem Isoxylol ist. Da diese Verschiedenheit unzweifelhaft von einer ungleichen Stellung der Methylatome zu einander herrührt, so war es wahrscheinlich, dafs durch die synthetische Einführung eines dritten Methylatoms in das Methyltoluol auch ein von dem Pseudocumol verschiedenes Trimethylbenzol entstehen würde. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, haben wir uns zunächst eine gröfsere Menge von Methyltoluol auf die bekannte Weise aus Toluol bereitet und dieses mit Brom behandelt.

Monobrommethyltoluol, $C^6H^3Br(CH^3)^2$. — Zu dem reinen, mit Eis abgekühlten Kohlenwasserstoff wurde nach und nach etwas weniger als die theoretische Menge von Brom in sehr

*) Diese Annalen CXLVII, 15.

kleinen Portionen gesetzt, und das Product nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation gereinigt. Wir erhielten so ein farbloses, wasserhelles, bei 204 bis 206° constant siedendes Liquidum, welches angenehm aromatisch roch und die Augen nicht im Mindesten angriff.

Es schien uns von Interesse und von Wichtigkeit für den weiteren Verlauf unserer Untersuchung zu sein, durch Versuche festzustellen, ob diese Bromverbindung verschieden von der aus Xylol entstehenden sei. Am Leichtesten mußte sich dieses durch die Oxydationsproducte feststellen lassen. Das Monobromxylol geht bei der Oxydation in die früher *) als „Parabromtoluylsäure“ beschriebene, bei 205 bis 206° schmelzende Säure über, welche durch die Krystallisationsfähigkeit und die Schwerlöslichkeit ihres Baryum- und Calciumsalzes sehr gut characterisirt ist. Wir haben eine kleine Menge Monobrommethylnoluol auf dieselbe Weise wie früher das Monobromxylol behandelt. Es wurde nur langsam angegriffen und zur vollständigen Oxydation war ein 30- bis 40-stündiges Erhitzen erforderlich. Trotz des großen Ueberschusses an Schwefelsäure hatte sich ein Theil der gebildeten Säure mit dem Chromoxyd zu einem unlöslichen Salze verbunden, welchem die Säure nur durch anhaltendes und mehrmals wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natrium vollständig entzogen werden konnte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde zunächst zur Darstellung des Baryum- und Calciumsalzes benutzt und durch Zersetzung dieser Salze mit Salzsäure wieder gewonnen. Sie besaß ganz andere Eigenschaften als die aus Monobromxylol erhaltene Säure. In Alkohol, selbst in kaltem, war sie leicht löslich und krystallisirte daraus beim freiwilligen Ver-

*) Diese Annalen CXLVII, 32.

dunsten in Warzen; aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich war, schied sie sich beim Erkalten flockig ab. Zwischen Uhrgläsern sublimirte sie ohne Zersetzung in dicht zusammengelagerten, kleinen breiten nadelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten und der sublimirten Säure lag bei 190 bis 192°, also 14 bis 15° niedriger, als der Schmelzpunkt der isomerischen Säure aus Xylol.

Noch erheblichere Unterschiede zeigten die Salze. Das *Baryumsalz* war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte in sehr kleinen, sternförmig gruppirten Krystallen. Das *Baryumsalz* der aus Xylol erhaltenen Säure ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in langen Nadeln.

Das *Calciumsalz* unserer Säure war in Wasser ziemlich schwer, aber doch erheblich leichter löslich als das der Säure aus Xylol. Um besser vergleichen zu können haben wir das Salz aus Bromxylol von Neuem dargestellt. Alle früheren Angaben darüber fanden wir bestätigt. Das Calciumsalz unserer Säure war ganz verschieden davon. Es besaß eine viel geringere Neigung zu krystallisiren, und selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren und sehr langsames Erkaltenlassen seiner Lösung konnten wir keine gut ausgebildeten Krystallindividuen erhalten. Meistens schied sich das Salz in kleinen warzenförmigen Aggregaten ab. Um uns von der Reinheit desselben zu überzeugen, haben wir es analysirt.

0,229 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0245 H₂O und gaben 0,0595 CaSO₄ = 0,0175 Ca.

	Berechnet		Gefunden
2 (C ⁸ H ⁶ BrO ²)	428	81,99	—
Ca	40	7,66	7,64
3 H ² O	54	10,35	10,69
	522	100,00.	

Dieses Calciumsalz hat demnach dieselbe Zusammensetzung und denselben Krystallwassergehalt wie das Salz der Säure aus Bromxylol.

Eine genauere Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate lag dem Plane unserer Arbeit fern. Wir wollten nur erfahren, ob diese Säure und demnach die Monobromverbindung, aus welcher sie entstanden war, verschieden von den gleich zusammengesetzten, aus Xylol bereiteten Verbindungen waren, und dazu reichten die beschriebenen Versuche vollkommen aus. Die Natur dieser beiden isomeren gebromten Säuren ergibt sich von selbst aus den neueren Versuchen des Einen von uns *). Da das Methyltoluol diejenige Modification des Dimethylbenzols ist, welche bei der Oxydation Toluylsäure liefert **), so muß die aus dem Brommethyltoluol erhaltene Säure die eigentliche Parabromtoluylsäure, d. h. ein wirkliches Substitutionsproduct der Toluylsäure sein. Die isomerische, früher als Parabromtoluylsäure beschriebene Säure dagegen ist ein Oxydationsproduct des Bromisoxylols und gar kein Substitutionsproduct der Toluylsäure. Sie muß, wie der Eine von uns voraussagte und wie die neueren Versuche von Ahrens ***) bewiesen haben, bei umgekehrter Substitution eine mit der Toluylsäure isomerische Säure liefern, welche bei der Oxydation in Isophtalsäure übergeht.

Aus dem Monobrommethyltoluol wurde mit Jodmethyl und Natrium das Trimethylbenzol dargestellt. Die Reaction verlief ziemlich glatt und lieferte eine befriedigende Aus-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 19.

**) Vgl. diese Annalen CXLVII, 29. Wir haben bei dieser Gelegenheit die dort beschriebenen Versuche wiederholt und auch die Salze der aus Methyltoluol erhaltenen Säure genau mit den toluylsauren Salzen verglichen. Es fand in jeder Hinsicht vollständige Uebereinstimmung statt.

***) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 106.

beute an reinem Kohlenwasserstoff. Dieser siedete constant bei 166° und war im Geruch und den anderen physikalischen Eigenschaften nicht vom Pseudocumol verschieden.

Wir haben die Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs mit den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Derivaten des Trimethylbenzols aus Xylol verglichen.

Gegen Brom verhielt sich unser Kohlenwasserstoff genau so, wie das Pseudocumol. Es bildete sich anfänglich die krystallinische Monobromverbindung, dann, bei fortgesetztem Zutropfeln von Brom, wurde die Masse wieder flüssig, und schliesslich, als Brom im Ueberschufs vorhanden war, erstarrte sie wieder. Die so erhaltene Tribromverbindung besafs nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt (226°) und alle anderen Eigenschaften des Tribrompseudocumols.

0,267 Grm. gaben $0,422 \text{ AgBr} = 0,1795 \text{ Br}$.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^9	117	32,77	—
Br^3	240	67,23	67,22
	357	100,00.	

Beim Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffs in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure beobachteten wir gleichfalls alle in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Erscheinungen, und es entstand eine Trinitroverbindung, welche, wie das Trinitropseudocumol, aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln, aus Benzol in durchsichtigen harten dicken Prismen krystallisirte und genau bei 185° schmolz.

0,159 Grm. gaben $0,2475 \text{ CO}^2 = 0,0675 \text{ C}$, und $0,055 \text{ H}^2\text{O} = 0,0061 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	42,35	42,45
H^9	9	3,53	3,83
$3 (\text{NO}^2)$	138	54,12	—
	255	100,00.	

Auch die Mononitroverbindung, welche wir als Nebenproduct bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielten, besaß genau denselben Schmelzpunkt (71°) und dieselben anderen Eigenschaften, wie das Nitropseudocumol.

Von besonderer Wichtigkeit schien uns die Untersuchung der Oxydationsproducte dieses Kohlenwasserstoffs zu sein, weil dadurch die Frage, ob das aus dem Xylol erhaltene Pseudocumol ein einfacher Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von zwei verschiedenen Trimethylbenzolen ist, mit großer Sicherheit entschieden werden konnte. Wir haben die Versuche mit verdünnter Salpetersäure genau so ausgeführt und die einzelnen Producte eben so von einander getrennt, wie es in der vorstehenden Abhandlung ausführlich beschrieben ist. Aus leicht verständlichen Gründen waren wir genöthigt, diese Versuche mit viel geringeren Mengen von Kohlenwasserstoff auszuführen; trotzdem aber gelang es uns nicht allein, die gleichzeitige Bildung zweier isomerischer einbasischer Säuren mit der größten Sicherheit nachzuweisen, sondern wir konnten diese auch mittelst der Calciumsalze scharf und vollständig von einander trennen.

Der Controle wegen haben wir diese Calciumsalze, welche genau die oben beschriebenen Eigenschaften des xyllysauren und paraxyllysauren Calciums besaßen, analysirt.

Xyllylaures Calcium.

- I. 0,1525 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,015 H^2O .
 II. 0,2095 Grm. verloren bei 150° 0,022 H^2O .
 III. 0,3205 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,130 CaSO_4
 = 0,03823 Ca.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
$(\text{C}^9\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Ca}$	338	90,37	—	—
2 H^2O	36	9,63	9,83	10,50
	374	100,00.		

Berechnet			Gefunden
			III.
2 (C ⁹ H ⁹ O ²)	298	88,17	—
Ca	40	11,83	11,93
<hr/>			
	338	100,00.	

Paraxylylsaures Calcium.

- I. 0,3525 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,054 H²O und gaben 0,1205 CaSO⁴ = 0,03544 Ca.
 II. 0,141 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,021 H²O.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
2 (C ⁹ H ⁹ O ²)	298	74,31	—	—
Ca	40	9,98	10,03	—
3½ H ² O	63	15,71	15,31	14,89
<hr/>				
	401	100,00.		

Durch diese Analysen werden die in der ersten Abhandlung aufgestellten Formeln für das xyllysaure Calcium = (C⁹H⁹O²)²Ca + 2 H²O und für das paraxylylsaure = (C⁹H⁹O²)²Ca + 3½ H²O bestätigt. Der Krystallwassergehalt des paraxylylsauren Salzes ist ein etwas auffälliger, aber die übereinstimmenden Resultate unserer vier Bestimmungen passen für keine andere Formel.

Die aus den beiden Calciumsalzen abgeschiedenen freien Säuren zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselben Krystallformen, dieselben Schmelzpunkte, kurz alle Eigenschaften der Xyllysäure und der Paraxylylsäure.

Weniger glücklich waren wir bei der Abscheidung der gleichzeitig entstandenen zweibasischen Säure. Es war uns nicht möglich, diese in reinem Zustande zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag höher als der der Xylidinsäure, und das daraus bereitete Calciumsalz ergab bei der Analyse 1½ pC. Calcium weniger, als die Formel verlangt.

Nach diesen Untersuchungen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs aus dem Xylol und dem Methyltoluol

bei der synthetischen Einführung eines dritten Methylatoms dieselbe Modification des Trimethylbenzols entsteht, und dafs die Xylylsäure und die Paraxylylsäure Abkömmlinge eines und desselben Kohlenwasserstoffs sind. Das Xylol selbst aber ist ein Gemenge von zwei Modificationen des Dimethylbenzols. Wir haben uns nun nachträglich durch einen Oxydationsversuch überzeugt, dafs das zu den obigen Versuchen benutzte Xylol sehr vorwiegend aus Isoxylol bestand, und wir glauben uns danach zu dem Schlusse berechtigt, dafs aus dem Isoxylol und dem Methyltoluol, den beiden scharf von einander unterschiedenen Modificationen des Dimethylbenzols, dasselbe Trimethylbenzol entsteht. Mit absoluter Gewissheit ist dieses freilich dadurch noch nicht bewiesen, denn das angewandte Xylol enthielt neben Isoxylol auch Methyltoluol; allein um die Resultate unserer Versuche zu erklären, müfste man dann annehmen, dafs das in vorwiegender Menge noch in dem Bromxylol enthaltene Monobromisoxylol an der synthetischen Reaction gar nicht theilnehme und nicht in Trimethylbenzol übergehe. Diese Annahme erscheint uns, namentlich im Hinblick auf die grofse Ausbeute an Trimethylbenzol, die wir erhielten, aufserordentlich unwahrscheinlich zu sein.

Es ist übrigens keine auffallende Erscheinung mehr, dafs aus zwei isomerischen Benzolderivaten bei der Einführung gleicher Elemente oder Atomgruppen identische Verbindungen entstehen.

Wir kennen bereits eine ziemliche Anzahl derartiger Fälle. So liefern, nach den Untersuchungen von Körner*), die beiden isomerischen Modificationen des Mononitrophenols bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure dasselbe Dinitrophenol und dieselbe Pikrinsäure. Die Oxybenzoësäure und

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 322.

die damit isomerische Paraoxybenzoësäure liefern nach den Versuchen von Barth *) bei Einführung eines zweiten Hydroxylatoms dieselbe Dioxybenzoësäure (Protocatechusäure) und alle drei Säuren : Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, gehen bei Einführung von zwei Hydroxylatomen in dieselbe Gallussäure über.

Die bis jetzt beobachteten Thatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß von den beiden bekannten Modificationen des Dimethylbenzols dem Isoxylol die Stellung 1 : 3 und dem Methyltoluol die Stellung 1 : 4 zukommt.

Wenn nun bei der Einwirkung von Brom auf das Isoxylol das Bromatom an Ort 4 und beim Methyltoluol an Ort 3 tritt, so muß bei nachheriger Ersetzung der Bromatome durch Methylatome nothwendiger Weise dasselbe Trimethylbenzol entstehen und diesem muß die Stellung 1 : 3 : 4 ($\equiv$ 1 : 2 : 4) zukommen. Von den drei Methylatomen in diesem Trimethylbenzol sind zwei mit gleicher Leichtigkeit oxydirbar. A priori läßt sich weder sagen, welche beiden Methylatome dieses sind, noch welches von ihnen in der Xylylsäure und welches in der Paraxylylsäure oxydirt enthalten ist; man wird aber Aufschluß darüber erhalten, wenn man aus den beiden isomeren Säuren die Carboxylgruppe herausreißt und sie so wieder in Dimethylbenzole verwandelt. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und werden in kurzer Zeit die Resultate derselben mittheilen.

*) Diese Annalen CXLVIII, 38.