402 Willgerodt u. Wolfien: Ueb. Chlor-brom-paraxylole
 Salpetersäure unter Jodabscheidung glatt in das gewöhnliche
 Trinitrometakresol von der Formel:

übergeführt wird, welches durch Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser, und Umkrystallisiren des Ausgefallenen aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 104° – 105° leicht erhalten werden konnte, und sich mit einem durch Nitriren von reinem m-Kresol erhaltenen Präparat identisch zeigte.

Freiburg i. B., im März 1889.

XXVIII. Ueber Chlor-brom-paraxylole und einige Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und R. Wolfien.

I. Chlor-brom-paraxylole.

Die Halogenirung des p-Xylols wurde von uns stets in Gegenwart von Eisenfeile vorgenommen; dieselbe geht bei Ausschluss von Wärme schnell und sicher unter Vermeidung der Seitenketten von statten. Wir unterlassen nicht, den Fachgenossen das Eisen wieder und wieder als Halogenüberträger für aromatische Kohlenwasserstoffe zu empfehlen, da dasselbe vor dem Jode unbestreitbar Vorzüge besitzt. Die Halogenverbindungen des Eisens lassen sich stets mit der grössten Leichtigkeit vom Halogenirungsprodukt trennen, während das Jod in kleinen Mengen in die Verbindungen eintritt, die nur mit Mühe wieder daraus entfernt werden können.

1. Darstellung des Chlorparaxylols.

Als Ausgangsmaterial für die Chlor-brom-paraxylole wurde das bereits bekannte Monochlor-p-xylol verwendet, welches wir folgendermassen darstellten: Je 10 Grm. p-Xylol wurden mit

1 Grm. Eisenfeile versetzt, und darauf in dasselbe etwa eine halbe Stunde lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Kölbchen, worin die Chlorirung stattfand, wurde durch Wasser gekühlt. Die Einleitung des Chlors wurde unterbrochen, sobald sich am unteren Ende des Einleitungsrohres einige feste Körner von Dichlor-p-xylo! angesetzt hatten. Wird die so gewonnene Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ungefähr $\frac{1}{3}$ derselben als reines Monochlor-p-xylo! vom Siedepunkte 183° — 184° , das Uebrige ist ein Gemenge von Mono- und Dichlorid, sowie von der Ausgangssubstanz und dem Monochlorid.

2. Monochlormonobromparaxylo!.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetze man 10 Grm. des Monochlorxylo!s mit etwas Eisenfeile und trage in dasselbe unter Umschütteln langsam gegen 11,5 Grm. Brom ein. Die Reaction geht unmittelbar, unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung und unter merklicher Temperaturerhöhung vor sich, weshalb es sich auch hier empfiehlt, mit Wasser zu kühlen. Nach beendigter Umsetzung wird die ganze Masse fest. Um das neu entstandene Produkt von den färbenden Eisenverbindungen zu trennen, löse man dasselbe in kochendem Alkohol, filtrire und fälle mit Wasser. Nimmt man den so gewonnenen, fast weissen Körper wiederum in heissem Alkohol auf, so krystallisiren aus demselben perlmutterglänzende Blättchen, die denen des Dichlorparaxylo!s ausserordentlich ähnlich sind und merkwürdiger Weise auch denselben Schmelzpunkt, 66° , besitzen. Sind die Krystalle von Bromchlor-p-xylo! dem Licht ausgesetzt, so bräunen sie sich und verlieren ihren Krystallglanz. Eine Verbrennung der neuen Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet auf C_6H_5ClBr :	Gefunden:
C	43,7	43,72 %
H	3,64	3,73 „

Was die Structur des Brom-chlor-p-xylo!s anbetrifft, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe durch die Formel $C_6H_2(CH_3)_2ClBr$ angedeutet wird; trotz vieler Versuche ist es uns indessen nicht gelungen, dieselbe mit Sicherheit fest-

zustellen, weder dadurch, dass wir unsere Verbindung auf dem bekannten Wege in ein Durol überzuführen suchten, noch dadurch, dass wir das Brom-chlor-p-xylole zu Chlor-brom-terephthalsäure oxydirten und diese mit Aetzkalk und auch Aetzbaryt behandelten, um daraus ein Chlorbrombenzol darzustellen.

3. Monochlordibromparaxylole.

Bei der Darstellung des Monochlordibrom-p-xyloles ist das Arbeiten mit kleinen Mengen aus dem Grunde geboten, weil die Halogenirung bei Anwendung grosser Quantitäten leicht über die vorgesteckte Grenze hinausgeht, indem sämtliche Wasserstoffatome des Benzolrestes der Verbindung ersetzt werden. Wir erreichten unsern Zweck dadurch, dass wir zu je 5 Grm. Chlorbromparaxylole wenig Eisenfeile setzten und darauf unter guter Kühlung mit Wasser und beständigem Umschütteln gegen 3,8 Grm. Brom hinzutröpfelten. So gearbeitet, verläuft die Reaction äusserst langsam und ist erst nach ungefähr 2 Tagen vollendet. Das Reaktionsgemisch enthält unverändertes Ausgangsmaterial, Chlordi- und Chlortribrom-p-xylole, gefärbt durch die Bromverbindungen des Eisens. Zur Isolirung des Chlordibromxyloles ziehe man die vorliegende Masse mit kaltem Alkohol aus, wodurch Brombenzol und Chlorbrombenzol eliminirt werden. Den Rückstand koche man mit Alkohol und filtrire die Lösung von dem unangegriffenen Eisen ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich aus demselben sofort Chlortribrom-p-xylole in feinen, weissen Nadeln aus. Das Filtrat von dieser Substanz enthält die geringen Mengen von Chlordibrom-p-xylole, welches sich gebildet hat. Es krystallisirt aus demselben langsam, mit Spuren von Chlortribrom-p-xylole verunreinigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Chlordibrom-p-xyloles aus Alkohol wird dasselbe vollständig rein erhalten.

Das Monochlordibromparaxylole ist ein in weissen Nadeln krystallisirender, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform verhältnissmässig leicht löslicher Körper, der bei 93° schmilzt. Eine Verbrennung desselben lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,16	31,82 %
H	2,34	2,51 „

4. Monochlortribrom-paraxyloL

Ausgezeichnete Ausbeuten von diesem sehr leicht darzustellenden Körper erhält man, wenn man 10 Grm. ChlorparaxyloL mit Eisen beschickt und darauf unter Umschütteln 34,2 Grm. Brom nach und nach hinzufügt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich die Chlortribromverbindung, rothgefärbt, in fester Form aus. Da dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol schwer oder gar unlöslich ist, so lässt sie sich sehr leicht dadurch reinigen, dass man aus dem Reactionsgemisch die farbigen Beimischungen mit heissem Alkohol auszieht. Eine weitere ausgezeichnete Reinigungsmethode ist die Sublimation; durch dieselbe wird das Chlortribrom-p-xyloL in schönen weissen Nadeln gewonnen, die bei 234° schmelzen. Als gute Lösungsmittel für diese Substanz führen wir Benzol, Eisessig und Chloroform an. Die Formel der Verbindung wurde durch eine Verbrennung erwiesen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	25,43	25,32 %
H	1,58	1,66 „

Die Constitution dieses ChlorbromxyloLs ist selbstverständlich, dieselbe wird durch die Formel $C_6(CH_3)(CH_3)ClBrBrBr$ wiedergegeben.

5. DichlormonobromparaxyloL

Die Darstellung des Monobromderivats vom Dichlor-p-xyloL ergab dieselben Schwierigkeiten wie die des Dibrommonochlorprodukts. Bis jetzt sind unsere Methoden unzulänglich, den Halogenirungsprocess in bestimmten Grenzen zu erhalten, wie das schon längst erwiesen ist bei der Halogenirung des Benzols. Von allen Chlor- und Bromverbindungen dieses Kohlenwasserstoffes lassen sich die Tri- und Pentasubstitutionsprodukte am schwierigsten durch directe Halogenirung gewinnen, was Jedermann erfahren hat, der Trichlor- und Tribrombenzol etc. darzustellen Gelegenheit hatte. Auch

das Monobrom-p-dichlorbenzol vom Schmelzp. 38° , Chlor-p-dibrombenzol, Brom-o-dichlorbenzol etc. etc., gemischte Trihalogenbenzole, die Willgerodt zuerst dargestellt hat, machen keine Ausnahme von dieser Regel. Bei der Halogenirung des Benzols und des p-Xylols, und wahrscheinlich überhaupt bei der von mono- und dialkylirten Benzolen, ist man nicht im Stande, dem Processe halt zu gebieten, sobald sich die Trihalogenverbindungen gebildet haben, es bilden sich vielmehr mit Vorliebe in hervorragenderer Menge stets die Tetrasubstitutionsprodukte. Es ist überhaupt eine auffallende, sehr bemerkenswerthe Erscheinung, wie der eine von uns betonen möchte, dass sich bei der Chlorirung und Bromirung des Benzols die Verbindungen mit gerader Anzahl von Halogenatomen leichter bilden, als die mit ungerader.

Versetzt man 5 Grm. Dichlorparaxylole vom Schmelzp. 66° mit etwas Eisen und 4,6 Grm. Brom, so bildet sich, wenngleich diese Brommenge zur Erzeugung des Monobromides berechnet ist, zum grössten Theil Bibrombichlor-para-xylol. Schüttelt man das Reactionsprodukt, nachdem dasselbe 3 Tage lang gestanden hat, mit kaltem Alkohol, so gewinnt man zum grössten Theil unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Den verbleibenden Rest löse man in kochendem Alkohol auf und lasse zunächst das Dichlor-dibrom-para-xylol ausfallen; aus den Mutterlaugen desselben gewinnt man bei weiterem Krystallisiren Fractionen, deren Schmelzpunkt bei etwa 100° liegt; werden diese durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, so erhält man Monobromdichlorbenzol vom Schmelzpunkt 96° (uncorr.); dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Eine Verbrennung von $C_6H(CH_3)_2Cl_2Br$ lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,71	37,48 %.
H	2,75	2,98 „.

6. Dibromdichlorparaxylole.

Die Verbindung $C_6H(CH_3)_2Cl_2Br_2$ wird erhalten, wenn man das Dichlorprodukt mit der berechneten oder auch einer geringeren Brommenge versetzt, wie soeben gezeigt wurde. Durch

Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 226°. Es ist, wie alle vollständig halogenirten Benzole, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich, lässt sich aber leicht sublimiren und somit auch auf diesem Wege reinigen.

Verbrennung des Dibromdichlorparaxylois:

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,82	28,72 %
H	1,8	1,95 „.

7. Trichlormonobromparaxylyl.

Ein Versuch, zuerst Trichlorpararaxylyl darzustellen und dieses zu bromiren, wurde aufgegeben, weil die Ausbeute an jenem Produkt eine zu geringe war. Leicht lässt sich die Verbindung indessen in der Weise darstellen, dass man Monochlor-monobrom-p-xylyl in Gegenwart von Eisen weiter chlorirt. Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. Chlorbromxylyl mit Eisenfeile versetzt, und ein kräftiger Chlorstrom in die Mischung eingeleitet. Nach sechs- bis zehnstündiger Chlorirung wurde das Reactionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgezogen, und der zurückbleibende Rest in kochendem Alkohol aufgenommen. Die ersten durch Krystallisation erhaltenen Fractionen wurden weiter durch Sublimation gereinigt und ergaben alsdann Monobromtrichlor-p-xylyl vom Schmelzp. 219°. Eine Verbrennung dieses Productes lieferte die folgenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,27	33,18 %
H	2,07	2,09 „.

Die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Substanz sind die der vollständig halogenirten p-Xylyle.

Am Schlusse dieses Capitels angelangt, unterlassen wir nicht, einige allgemeine Eigenschaften, die den gemischten Halogen-p-xylylen zukommen, hervorzuheben. Alle diese Verbindungen sind mit Wasserdampf destillirbar, sie sind sublimirbar, mehr oder weniger löslich in Alkohol und lassen sich durch Fällen mit Wasser aus solchen Lösungen leicht reinigen; alle, mit Ausnahme des Monobrom-monochlor-p-xylyls, das in Blättern auftritt, krystallisiren in Nadeln.

II. Derivate von Brom-chlor-p-xylo.

1. Mononitrobromchlor-p-xylo.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetze man Chlorbrom-p-xylo mit der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure und leite die Reaction durch Erwärmen ein. Die Nitrirung findet alsdann unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe statt. Der Process ist, wenn man 10 Grm. der organischen Substanz in Arbeit nimmt, nach einer halben Stunde beendigt; ein zu langes Erhitzen führt zum Dinitroprodukt. Zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure wird das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, und die verdünnte Säure von dem sich ausscheidenden Nitroprodukt abfiltrirt. Das Mononitrochlorbrom-p-xylo krystallisirt in gelblichen Nadeln; es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig; durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es sich schwieriger löst, gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 99,5°. Eine Verbrennung von solcher Substanz lieferte das folgende Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,2	36,3 %
H	2,6	2,7 „

Um die Beweglichkeit der Halogenatome dieser Mononitroverbindung zu prüfen, wurde dieselbe mit Anilin, sowie auch mit alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen und bis auf 300° erhitzt. Selbst nach 24stündiger Einwirkung war keine Einwirkung zu constatiren. Das Mononitrochlorbromxylo wurde unverändert wiedergewonnen. Die Nitrogruppe scheint also auf die Beweglichkeit der Halogenatome keinen oder doch nur einen äusserst geringen Einfluss auszuüben.

2. Dinitrochlorbrom-p-xylo.

Wird Mononitrochlorbrom-p-xylo mit der 5 — 6fachen Menge rauchender Salpetersäure erhitzt, so verschwindet die gelbliche Farbe desselben allmählich und macht einer weissen Platz, indem sich die Dinitroverbindung bildet. Dinitrochlorbrom-p-xylo ist fast unlöslich in Aether und Alkohol, es löst

sich schwierig in kochendem Eisessig, verhältnissmässig leicht dagegen in Chloroform und Benzol; aus letzterem werden kleine, wohl ausgebildete, messbare Krystalle erhalten, die bei 245° (uncorr.) schmelzen. Eine Verbrennung dieser Krystalle lieferte auf das Dinitrochlorbromxylol stimmende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,02	30,99 %
H	1,93	2,03 „

Als wir 1 Grm. Dinitrochlorbrom-p-xylol mit alkoholischer Anilinlösung im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 270° erhitzen, war der Röhreninhalt schwarzbraun gefärbt; ein kleiner Theil des Ausgangsmaterials war verkohlt, der grösste Theil aber war unverändert geblieben und wurde in Form von Krystallen wiedergewonnen. Diese Unbeweglichkeit der Halogenatome ist insofern auffallend, als man in allen Fällen gezwungen ist, ausser der Metalagerung der Nitrogruppen zu den Halogenen entweder Ortho- oder aber Parastellung anzunehmen, wie aus den folgenden Formeln 1 und 2 zu ersehen ist:

Jedenfalls spricht sie zu Gunsten der ersten Formel, denn in der zweiten nimmt sowohl das Chlor-, wie auch das Bromatom zu den beiden Nitrogruppen die Stellung 1:3:4 ein, welche Stellung wir auch im Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzol kennen. Läge eine solche homologe Verbindung vor, so wäre es höchst wahrscheinlich, dass eine der Nitrogruppen durch Basen eliminirt werden könnte.

3. Chlorbromtoluylsäure.

Die Chlorbrom-p-toluylsäure wurde dadurch gewonnen, dass wir 5 Grm. Chlorbrom-p-xylol mit 11,4 Grm. Chromsäure in Eisessig oxydirten. Die Einwirkung begann bereits in der Kälte; um die Umsetzung zu beschleunigen, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit

wurde Wasserdampf in den mit den Substanzen beschickten Kolben eingeleitet, um die Essigsäure daraus abzudestilliren. Mit der Essigsäure gingen etwa 2 Grm. eines gelblichen Körpers in die Vorlage über, der sogleich fest wurde, und sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Da die angewandte Chromsäure darauf berechnet war, die beiden Methylgruppen des Xylols zu oxydiren, so geht aus diesem Versuche hervor, dass sich dasselbe mit diesem Reagens schwierig bearbeiten lässt. Der Rest, welcher nach dem Vertreiben des Eisessigs in dem Kolben verblieb, wurde mit Natronlauge gekocht, und die alkalische, vom Chromhydroxyd getrennte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Der weisse, ausfallende Körper wurde in Aether aufgenommen, er krystallisirte daraus in schönen Blättchen vom Schmelzp. 185°. Eine Verbrennung der vorliegenden Säure zeigte, dass sie eine Chlorbromtoluylsäure ist.

	Ber. auf $C_6H_2ClBr(CH_3)(CO_2H)$:	Gefunden:
C	38,47	38,4 ₀
H	2,4	3,9 _„

Die Chlorbrom-p-toluylsäure ist flüchtig mit Wasserdämpfen; sie löst sich nur in geringen Mengen in kochendem Wasser, leicht dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Barytsalz erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser in Gegenwart von Baryumcarbonat; es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

4. Chlorbromterephthalsäure.

Erhitzt man je 1 Grm. Chlorbromparaxylole mit 30 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 200°, so oxydirt sich dasselbe zu Chlorbromterephthalsäure, die sich in der ganzen Flüssigkeit in Form eines weissen, krystallinischen Körpers vertheilt. Die Röhren sind mit Vorsicht zu öffnen, da sie ziemlich starken Druck enthalten. Die reine Chlorbromterephthalsäure schmilzt nicht, sie sublimirt bei einer Temperatur von 200°—300°; wird sie jedoch durch geringe Mengen von Nitroverbindungen, die sich als Nebenprodukte bilden, verunreinigt, so schmilzt sie gegen 300°. Diese zweibasische Säure ist nur sehr wenig in Wasser,

leichter dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. Es gelingt indessen nur sehr schwer, dieselbe zum Krystallisiren zu bringen. Eine Verbrennung der Säure lieferte das folgende Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,93	40,76 %
H	3,88	3,33 „

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser; dasselbe lässt sich wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nur durch kräftiges Kochen derselben mit kohlen-saurem Baryt und Wasser in bescheidenem Maasse darstellen.

Bei einer Analyse des wasserfreien Salzes wurden 33,14% Ba gefunden, berechnet 33,06%.

5. Chlorbrommononitrotoluylsäure.

Mononitrochlorbromparaxylol lässt sich mit verdünnter Salpetersäure nur schwierig oxydiren; die Dinitroverbindung wurde mit diesem Reagens fast gar nicht umgesetzt. Aus diesem Grunde wurden die Chlorbromtoluyl- und -terephthalsäure nitrirt, um die davon derivirenden Nitrosäuren zu erzeugen. Chlorbrommononitrotoluylsäure entsteht, wenn man die halogenirte Säure mit der 5—6fachen Menge rauchender Salpetersäure einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes entferne man die überschüssige Salpetersäure mit Wasser und löse die restirende organische Säure in kochendem Alkohol auf, woraus sie in Nadeln krystallisirt. Wird die Mononitrochlorbromtoluylsäure über 200° erhitzt, so sublimirt sie; ihr Schmelzpunkt liegt bei 220° (uncorr.); mit Wasserdämpfen ist sie destillirbar. Diese Säure löst sich gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auf; von kochendem Wasser wird sie schwieriger aufgenommen, jedoch so, dass man mit Hülfe von kohlensaurem Baryt ihr Baryumsalz bilden kann, welches wiederum mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

0,2145 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,066 Grm. BaSO₄, also 13,97% Ba; berechnet wurden 13,92%.

6. Mononitrochlorbromterephthalsäure.

Auch diese Säure wurde durch Nitrirung gewonnen. Je 1 Grm. Chlorbromterephthalsäure wurde mit 6 Grm. rauchender

Salpetersäure 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Salpetersäure durch Filtriren entfernt. Die Mononitrochlorbromterephthalsäure wird nach dem Trocknen am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt; in siedendem Alkohol löst sie sich schwer, leichter dagegen in Aether, Chloroform und Eisessig; auch in kochendem Wasser ist sie etwas löslich. Die Mononitrochlorbromterephthalsäure beginnt zu sublimiren, sobald sie über 200° erhitzt wird, bei etwa 300° schmilzt sie. Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

Das wasserfreie Salz lieferte 29,77 % Ba statt 29,81 %.

Freiburg i. B., im April 1889.

Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfides;

von

Nik. von Klobukow.

Bei der Darstellung des Cadmiumsulfides auf nassem Wege werden bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen verschieden gefärbte Produkte erhalten, deren Nuancen von Hellgelb bis Dunkelrothbraun variiren; man glaubte früher, die Farbenunterschiede der Niederschläge, sowie die wahrgenommenen Unterschiede in der Dichte auf eine Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung zurückführen zu können.

Aus den umfassenden Untersuchungen von O. Follenius¹⁾ und G. Buchner²⁾ ging jedoch hervor, dass in wässrigen Lösungen unter allen Umständen nur eine Schwefelungsstufe des Cadmiums, das Einfachschwefelcadmium, gebildet wird, dass somit den verschieden gefärbten Niederschlägen die gleiche empirische Zusammensetzung zukommt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob wir es hier mit sog. „physikalisch-isomeren“ Schwefelcadmium-

¹⁾ Z. anal. Chem. 13, 411.

²⁾ Chemiker-Ztg. 11, 1087, 1107.