

194 R. Biedermann: Ueber Phenylendiessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Vorläufige Mittheilung.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung des Chlors auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe die Substitution entweder im Benzolkern oder in den Seitenketten stattfindet, je nachdem man das Cl in der Kälte oder beim Siedepunkt des betreffenden Kohlenwasserstoffs einwirken lässt.

Ich bin damit beschäftigt, einige Abkömmlinge des in der Hitze zweifach gechlorten Dimethylbenzols zu untersuchen. Die heutige noch sehr der Vervollständigung bedürftige Mittheilung möge ihre Entschuldigung darin finden, dass die Sitzungen der Chem. Gesellschaft für längere Zeit unterbrochen werden.

Die Darstellung des Körpers $C^6H^4 \begin{Bmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{Bmatrix}$ bietet einige Schwierigkeit. Grimaux, der ihn zuerst dargestellt hat, um daraus ein aromatisches Glycol zu erhalten *), hat sich dazu des synthetisch erhaltenen Methyltoluols bedient. Die Synthese des reinen Methyltoluols aus festem Bromtoluol ist aber eine Operation, die zur Erlangung grösserer Mengen nicht eben sehr leicht auszuführen ist. Ich arbeitete deshalb mit dem gewöhnlichen Steinkohlentheer-Xylol. Dies ist bekanntlich ein Gemenge von wenig Terexylol mit viel Isoxylol, und nur ersteres liefert das Chlorid. Das käufliche Xylol scheint die beiden Kohlenwasserstoffe nicht stets in demselben Verhältnisse zu enthalten. Ein von Hrn. Tromsdorff bezogenes, besonders reines Xylol erwies sich als sehr reich an Terexylol.

Man leitet in die Dämpfe des siedenden Xylols trocknes Chlor, bis die angewandte Portion ungefähr die berechnete Gewichtszunahme zeigt. Dann destillirt man, bis der Siedepunkt auf 230^0 gestiegen ist und bringt den schwarzen theerigen Rückstand in eine Kältemischung. Das Dichlorxylol krystallisirt dann aus und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Ich fand den Schmelzpunkt bei 100^0 liegen und constatirte alle die Eigenschaften, die Grimaux von ihm aufzählt. Oxydation mit Chromsäure verwandelt es in Terephtalsäure.

Noch vortheilhafter fand ich die Darstellung des Dibromids. Man lässt das Brom tropfenweis in die Xyloldämpfe fliessen, die durch einen aufrechten Kühler verdichtet wieder in die Retorte zurückfliessen. Man muss dabei ein besonderes Augenmerk darauf richten, jede Spur Feuchtigkeit fern zu halten, da sonst Zersetzung eintritt. Ist die Bromirung vollendet, so bildet sich beim Erkalten ein Krystallbrei von Dibromid, von dem man die schwarze theerige Flüssigkeit abgiesst,

*) Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 394.

und den man aus Alkohol umkrystallisirt. Alle diese Operationen haben die Unbequemlichkeit, dass dabei die Augen in heftigster Weise angegriffen werden.

Das Dibromid bildet glänzende rhomboidale Blätter, deren Schmelzpunkt ich stets bei 143° fand. Grimaux giebt 145° — 147° an. Es ist leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol und in Aether und kann so gereinigt werden.

Wird das Dibromid mit 2 Molekülen K Cy in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so findet Austausch des Broms gegen Cyan statt, und es bildet sich $C^6H^4 \begin{Bmatrix} CH^2 Cy \\ CH^2 Cy \end{Bmatrix}$, welches im Alkohol gelöst bleibt (Schmelzpunkt 88 — 90°). Ich verwandte indess keine weitere Mühe auf die Reindarstellung des Körpers, sondern benutzte das rohe Produkt gleich weiter.

Zugleich entsteht auch eine unlösliche amorphe Substanz, die wahrscheinlich ein polymeres Cyanid ist, in wechselnder Menge, meist in grösserer, als das lösliche Cyanid. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zeigte es denselben unangenehmen Geruch wie das lösliche Cyanid. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; es gab keine Brom-Reaction, dagegen mit Kalk geglüht schwache Ammoniak-Entwicklung. Von alkoholischem Kali war keine Einwirkung zu bemerken, ebenso wenig von Salzsäure, selbst nicht bei 200° . Conc. Schwefelsäure löste nur geringe Spuren, die durch Wasser wieder gefällt wurden. Zur Elementaranalyse schien mir das Produkt nicht rein genug.

Das lösliche Cyanid wurde durch alkoholisches Kali in die entsprechende zweibasische Säure $C^6H^4 \begin{Bmatrix} CH^2, CO, OH \\ CH^2, CO, OH \end{Bmatrix}$ umgewandelt.

Diese Phenylendiessigsäure wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Mineralsäuren in weissen Flocken gefällt, welche leicht in Alkohol, schwieriger in Aether, ziemlich in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem sind. Deutliche Krystalle konnten nicht erhalten werden. Die Säure schmilzt bei 236° unter Zersetzung, sie färbt sich braun dabei.

Die wässerige Lösung des Na Salzes wird von Silberlösung gefällt. Das Silbersalz schied sich als weisses amorphes Pulver ab, das vom Licht bald geschwärzt wird. Eine Silberbestimmung gab die von der Theorie verlangte Zahl. Wie es scheint, ist nur das Ca Salz gut krystallisirt zu erhalten.

Zu einem eingehenderen Studium der Säure fehlt mir bis jetzt noch das Material. Man sieht, die Phenylendiessigsäure steht in demselben Verhältniss zum Tollylenglycol, wie die Oxalsäure zum gewöhnlichen Glycol.

Ferner bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wanstrat im Begriff,

aus dem Dibromid das entsprechende Diamin und das 2atomige Merkaptan darzustellen und zu untersuchen. Wir hoffen bald im Stande zu sein, obige vorläufige Mittheilung vervollständigen zu können.

195. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecule.

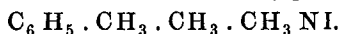
(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXV; vorgelegt. vom Verfasser.)

In einer vor etwa Jahresfrist der Gesellschaft vorgelegten Arbeit*) haben wir, Dr. Martius und ich, gezeigt, dass die Einwirkung des Methylalkohols auf das Chlorhydrat des Anilins bei höherer Temperatur unter Druck, weit entfernt, ausschliesslich Methyl- und Dimethylanilin zu liefern, wie man früher geglaubt hatte, durch Methylierung der Phenylgruppe die Bildung einer ganzen Reihe von höheren Homologen des Dimethylanilins zu veranlassen im Stande ist.

Versucht man, in den Mechanismus dieser Reaction einen Einblick zu gewinnen, so scheint es wahrscheinlich, dass die mit dem Anilin verbundene Salzsäure den Alkohol in Methylchlorid verwandelt, welches seinerseits zunächst auf die Amidogruppe und alsdann auf die Phenylgruppe des Anilins substituierend einwirkt. Nun sind wir aber gewohnt, bei der Behandlung einer tertiären Base, wie sie nach vollendeter Methylierung der Amidogruppe entstehen muss, mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale zunächst das Salz einer Ammoniumbase auftreten zu sehen, und es musste daher befremdlich erscheinen, dass man in diesem Processe niemals quartären, sondern stets nur tertiären Basen begegnete.

Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, das Verhalten eines quartären Salzes bei höherer Temperatur unter Druck durch Versuche zu prüfen.

Die einfachste Verbindung, welche für diese Versuche gewählt werden konnte, war das Jodid des Trimethylphenylammoniums:



Es scheint für das Verständniss der im Folgenden anzuführenden, nicht immer ganz einfachen Operationen von Interesse, alsbald die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche mitzuthellen.

Die Umwandlung, welche das trimethylirte Phenylammoniumjodid unter dem Einflusse der Wärme erleidet, lässt sich, wenn man von Nebenreactionen absieht, in folgenden drei Gleichungen zusammenfassen:

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871, 742.