

**157. A. Töhl: Ueber das benachbarte Tetramethylbenzol.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

Das benachbarte Tetramethylbenzol (Prehnitol) ist bei dem Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol von Jacobsen<sup>1)</sup> entdeckt und sammt einigen Derivaten beschrieben worden.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Jacobsen habe ich genannten Kohlenwasserstoff in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht.

Als Product der Friedel-Crafts'schen Synthese ist dieser Kohlenwasserstoff im hiesigen Laboratorium bisher nicht beobachtet worden. Einer neueren Mittheilung nach wollen Claus<sup>2)</sup> und Foecking allerdings das Prehnitol bei der Einwirkung von Methyljodid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen oder Pseudocumol erhalten haben, jedoch ist aus ihren über die Isolirung des Kohlenwasserstoffs gemachten Angaben ersichtlich, dass die genannten Chemiker kein Prehnitol unter Händen hatten. Kelbe<sup>3)</sup> und Pathe haben den Versuch gemacht, aus dem benachbarten Brompseudocumol durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium das Prehnitol zu gewinnen, ohne indess zum Ziel zu gelangen.

Für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs war ich also auf den Weg angewiesen, der zu seiner Entdeckung geführt hatte, d. h. auf den Abbau des Durols oder des Pentamethylbenzols durch Schwefelsäure.

Ich benutzte zunächst dasjenige Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Darstellung des Durols und Pentamethylbenzols nach Friedel-Crafts als flüssiges Nebenproduct erhalten wird und beim Abkühlen diese Körper nicht mehr abscheidet — ein Gemenge von Isodurolo und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen, welches noch erhebliche Mengen von Durol und Pentamethylbenzol enthält. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure musste u. A. die Sulfonsäure des Prehnitols entstehen und sich in Form des schwer löslichen Baryumsalzes oder des Sulfamids leicht rein gewinnen lassen. Ich habe auf diesem Wege allerdings reines Prehnitol erhalten, jedoch ist das Verfahren wegen der vielen anderen Producte, die aus dem rohen Gemenge entstehen, ein so umständliches, dass ich es später vorzog, festes, fast reines, d. h. nur Spuren von Hexamethylbenzol enthaltendes Pentamethylbenzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1213 und XX, 901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3097.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1551.

als Ausgangsmaterial anzuwenden. Auf diese Weise habe ich ungefähr 100 g völlig reines Prehnitol dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff (Schmelzpunkt  $-5^{\circ}$ , Siedepunkt  $204^{\circ}$ ) sowie das Sulfamid (Schmelzpunkt  $187^{\circ}$ ), das Dinitroderivat (Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ ) und das Dibromderivat (Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ ) stimmten in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Jacobsen vollständig überein.

Mit Pikrinsäure liefert das Prehnitol eine ziemlich beständige Verbindung, die aus heissem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei  $92-95^{\circ}$  schmilzt.

Das Mononitroprehnitol,  $C_6H \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^4 \cdot NO_2^5$ , wird am zweckmässigsten dargestellt, indem man Prehnitol in möglichst dünner Schicht auf viel gewöhnlicher Salpetersäure verweilen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich bald braun, und nach 3 bis 4 Tagen ist der Kohlenwasserstoff in eine zähflüssige Masse verwandelt, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen neben etwas unverändertem Prehnitol das reine Mononitroproduct liefert.

Das Mononitroprehnitol geht ziemlich schwer mit Wasserdämpfen über, es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroleumäther und Eisessig und krystallisirt in flachen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ . Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $295^{\circ}$  (Quecksilberfaden im Dampf).

Das Prehnidin,  $C_6H \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^4 \cdot NH_2^5$ , aus dem Nitroprehnitol durch Reduction mit Eisen und Essigsäure erhalten, ist in Alkohol, Aether und Petroleumäther leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet in grossen, glänzenden, farblosen Blättern. Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ . Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkali flockig abgeschieden.

Das salzsaure Prehnidin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl$ , ist leicht löslich in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in sehr langen, büschelförmig vereinigten, farblosen Nadeln. Wasserfrei.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	18.94	19.15	19.14 pCt.

Das schwefelsaure Salz,  $(C_{10}H_{13} \cdot NH_2)_2SO_4H_2$ , ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in grossen, blättrigen Krystallen aus. Wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
SO <sub>3</sub>	20.07	20.2 pCt.

Das salpetersaure Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt ausgezeichnet in grossen, sechseckigen Tafeln.

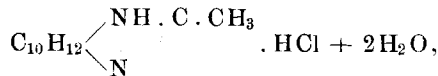
Das Acetprehnid,  $C_{10}H_{13} \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , erhält man entweder durch anhaltendes Kochen des Prehnidins mit Eisessig oder durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Prehnidins in wenig Eisessig. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $172^{\circ}$ .

Das Nitroacetprehnid,  $C_{10}H_{12} \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , erhalten durch Eintragen von Acetprehnid in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das unten beschriebene Nitroprehnidin, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in haarfeinen verästelten Nadeln, die bei  $225^{\circ}$  schmelzen.

Das Nitroprehnidin,  $C_{10}H_{12} \cdot NO_2 \cdot NH_2$ , entsteht durch Reduction des Dinitroprehnitols mit alkoholischem Schwefelammonium. Es scheidet sich aus Alkohol in schön roth gefärbten, glänzenden Nadeln ab, die bei  $131^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich in starker Salzsäure auf, wird aber durch viel Wasser fast vollständig wieder abgeschieden.

Der Constitution gemäss mussten die beiden zuletzt erwähnten Körper charakteristische Reductionsproducte liefern: aus dem Nitroacetprehnid musste ein Condensationsproduct entstehen und aus dem Nitroprehnidin (oder direct aus dem Dinitroprehnitol) ein Orthodiamin gebildet werden.

Das salzsaure Aethenylprehnitylenamidin,



wurde erhalten durch Behandlung des Nitroacetprehnidins mit Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in starker Salzsäure. Durch Alkalien wird die freie Base flockig abgeschieden. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	14.2	13.85 pCt.

Das bei  $110^{\circ}$  getrocknete Salz ergab 15.7 pCt. Chlor. Berechnet 15.85 pCt. Chlor.

Das Prehnitylendiamin,  $C_{10}H_{12} \cdot NH_2 \cdot NH_2$ , krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glänzenden Blättern. In heissem Alkohol ist es sehr leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab. In Aether und Petroleumäther löst es sich schwer. Es schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Die verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt, ähnlich durch chromsaures Kalium.

Das trockene neutrale Salz entwickelt beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbade Salzsäure. (Vergl. Ladenburg, diese Berichte XI, 600 und 1650.) Die Lösung des Diamins in verdünnter Schwefelsäure giebt mit salpetrigsäurehaltigem Wasser eine rothe Färbung, die sehr schnell blass wird und beim Erwärmen verschwindet. (Vergl. das ähnliche Verhalten des Orthopseudocumylendiamins; Edler, diese Berichte XVIII, 630.)

Das salzsaure Salz,  $C_{10}H_{12}(NH_2)_2(HCl)_2 + H_2O$ , krystallisirt in grossen glänzenden Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser. sehr schwer in starker Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet
Cl	28.01	27.84 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.73	7.05 »

Das Prehnitenol,  $C_{10}H_{13} \cdot OH$ , wurde aus dem prehnitolsulfonsauren Natrium durch Schmelzen mit Kali erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es ausgezeichnet in sehr langen seidenglänzenden, farblosen Nadeln, aus Alkohol scheidet es sich ölig ab. Es schmilzt bei  $86-87^{\circ}$  und siedet bei  $266^{\circ}$  (Quecksilberfaden im Dampf). Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Bei der Kalischmelze entsteht eine mit Eisenchlorid sich nicht bläuende Oxysäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Prehnitenol sehr leicht auf, wird aber durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden.

Das Bromprehnitenol,  $C_{10}H_{12} \cdot OH \cdot Br$ , krystallisirt in zarten, langen Nadeln, die bei  $151^{\circ}$  schmelzen.

Das Acetylprehnitenol,  $C_{10}H_{13} \cdot O \cdot C_2H_3O$ , erhalten durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Phenols in wenig Eisessig, krystallisirt aus Petroleumäther in grossen, wohlausgebildeten Prismen. Schmelzpunkt  $56-57^{\circ}$ .

#### Oxydation des Prehnitols.

Von Interesse schien es mir, die von Baeyer<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltene Prehnitsäure durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs darzustellen. Zu dem Zwecke behandelte ich das Prehnitol auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln mit einer verdünnten wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali. Die Oxydation verläuft sehr langsam. Die zuerst entstehende einbasische Säure ist die von Jacobsen<sup>2)</sup> durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene, bei  $167.5^{\circ}$  schmelzende Prehnitylsäure. Die zwei- und dreibasischen Säuren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 325.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1214.

wurden nicht isolirt, sondern die Oxydation fortgesetzt, bis nach etwa 30 tägiger Einwirkung Permanganatlösung anscheinend nicht mehr reagirte. Die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes wurde nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsäures Blei gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung schieden sich erst bei ziemlich starker Concentration grosse, strahlig krystallinische Drusen ab. Dieser Körper war nicht die freie Säure, sondern ein saures Kaliumsalz; er wurde umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Die Resultate stimmten für das primäre prehnit-saure Kalium,  $C_6H_2 \cdot (CO_2H)_3CO_2K + H_2O$ .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O	6.03	6.08	5.8 pCt.
K <sub>2</sub> O	15.17	—	15.16 »

Auch durch Titration mit  $\frac{1}{5}$  normaler Kalilauge wurden mit obiger Formel stimmende Resultate erhalten.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das neutrale Kalisalz mit essigsäurem Baryum gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen die freie Säure erhalten und aus Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften, das Verhalten beim Erhitzen, sowie die Fällungsreactionen stimmten vollständig mit den Angaben von Baeyer überein.

### 158. Lorenz Kohler: Ueber *m*-Oxynitrosodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. März.)

Analog der Bildung von Para-Nitrosodiphenylamin<sup>1)</sup> habe ich das Meta-Oxydiphenylamin in Para-Nitrosooxydiphenylamin übergeführt. Das Oxydiphenylamin war nach dem Verfahren von A. Calm<sup>2)</sup> aus Resorcin und Chlorcalciumanilin gewonnen.

*m*-Oxydiphenylnitrosamin. Reines, bei 82° schmelzendes Oxydiphenylamin wird in Alkohol gelöst und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf die Lösung lässt man die be-

<sup>1)</sup> O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2991 und XX, 1248.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2790.