

517. Oscar Jacobsen: Ueber das Pentaäthylbenzol und seine Zersetzung durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In weiterem Verfolg meiner Untersuchungen über die differenzirende Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzolderivate¹⁾ habe ich jetzt das Pentaäthylbenzol herangezogen, um zu entscheiden, ob in gleicher Weise wie die Methylgruppe auch längere Alkylketten von einem Molekül auf ein anderes Molekül derselben Verbindung übertragen werden können.

Das Pentamethylbenzol lieferte mit Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Hexamethylbenzol und Prehnitol, resp. Prehnitolsulfonsäure. Danach war unter der Voraussetzung, dass die Länge der Seitenketten kein Hinderniss biete, bei dem Pentaäthylbenzol ein Zerfall in Hexaäthylbenzol und das benachbarte Tetraäthylbenzol zu erwarten.

Die Resultate der hier mitzutheilenden Untersuchung haben diese Erwartung gerechtfertigt.

Das bisher nicht bekannte Pentaäthylbenzol habe ich auf folgendem Wege in dem hier erforderlichen Zustande höchster Reinheit dargestellt:

Benzol wurde mittelst Aethylbromid und Aluminiumchlorid äthylirt und der nach oft wiederholten Fractionirungen zwischen 275 und 280° destillirende Antheil der Producte als Rohmaterial für die Gewinnung des reinen Kohlenwasserstoffs benutzt.

160 g jenes rohen Pentaäthylbenzols wurden zu diesem Zweck allmählich in 500 g kalt gehaltenen Schwefelsäurechlorhydrins eingetragen. Unter sehr geringer Erwärmung und mässiger Salzsäureentwicklung entstand ein in der Kälte ziemlich steifer Brei, welcher in dünner Schicht einige Zeit der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann vorsichtig mit soviel Schnee gemischt wurde, dass sich ein absaugbarer Krystallbrei bildete. Dieser bestand wesentlich aus dem Sulfochlorid und dem Sulfon des Pentaäthylbenzols. Durch Digeriren mit überschüssiger weingeistiger Natronlauge wurde ersteres in das Natriumsalz der Sulfonsäure übergeführt, welches beim Erkalten krystallisirte. Die weingeistige Mutterlauge lieferte nach dem Verdunsten und Ausziehen mit Wasser das rohe Sulfon.

Das Natriumsalz sowohl wie das Sulfon liessen sich durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig reinigen und gaben dann bei der Spaltung durch Salzsäure bei 170° den reinen Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1209. XX, 896, 2337.

Das Pentaäthylbenzol, $C_6H(C_2H_5)_5$, ist ein bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 0.8985 bei 19°
 19°
 Es siedet bei 277° ¹⁾. Beim Abkühlen auf -15 bis -20° wird es sehr dickflüssig, ohne aber krystallinisch zu erstarren. ²⁾

Gegen Salpetersäure verhält sich der Kohlenwasserstoff ganz ähnlich wie das Pentamethylbenzol. Er löst sich in rauchender Salpetersäure mit bleibend dunkelbrauner Farbe. Wasser fällt dann ein dickflüssiges Oel, welches bei 0° zu einem weichen Harz erstarrt. Eine einfache Nitrierung vermochte ich auch hier nicht zu erzielen.

Brom-Pentaäthylbenzol, $C_6Br(C_2H_5)_5$, wird durch Bromiren des Kohlenwasserstoffes in Eisessiglösung gewonnen. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen, langen, spiessigen Nadeln, schmilzt bei 47.5° und siedet unzersetzt bei ungefähr 315° . In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Durch kalte Schwefelsäure wird es selbst bei monatelanger Berührung nicht verändert.

Das Sulfon des Pentaäthylbenzols, $(C_2H_5)_5 \cdot C_6 \cdot SO_2 \cdot C_6(C_2H_5)_5$, krystallisirt am besten aus seiner mit etwas Alkohol versetzten Petrolätherlösung. Beim Verdunsten dieser Lösung bildet es sehr grosse, durchsichtige, glasglänzende, sechsseitige Prismen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Petroleumäther, unlöslich in Wasser, etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure. Schmelzpunkt 76° .

Salze der Pentaäthylbenzolsulfonsäure:

Das Natriumsalz, $C_{16}H_{25} \cdot SO_3Na + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer und selbst in heissem nur mässig leicht löslich, in kalter verdünnter Natronlauge nahezu unlöslich. Es krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern. Die siedend gesättigte Lösung erstarrt zu einem Brei solcher Blätter. In Alkohol löst sich das Salz viel reichlicher als in Wasser, so dass es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Aus der heissen, concentrirten Lösung in 90procentigem Alkohol scheidet sich beim Erkalten zunächst das wasserfreie Salz als eine weiche, aus Büscheln haarfeiner Nadeln bestehende Masse aus, die sich aber unter der Flüssigkeit binnen 24 Stunden in derbe, durch-

1) Quecksilbersäule ganz im Dampf.

2) Da bei einer Consistenz, wie sie dieser Kohlenwasserstoff in der Kälte annimmt, leicht der Zustand der Ueberschmelzung eintritt, so halte ich trotz aller vergeblichen Versuche, das reine oder absichtlich verunreinigte Pentaäthylbenzol zum Krystallisiren zu bringen, die Möglichkeit seines Krystallisirens nicht für ausgeschlossen.

sichtige, sechsseitige Tafeln des mit $4 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirten Salzes umwandelt.

Kaliumsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Schwerlöslich in kaltem, mässig leicht in siedendem Wasser. Krystallisirt in dünnen, rhombischen oder sechseckigen Blättern. Viel leichter löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung liefert beim Erkalten eine aus langen, feinen Prismen bestehende Krystallmasse, die sich beim Verweilen unter der Flüssigkeit nicht umformt.

Ammoniaksalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Grosse, dünne, rhombische oder sechsseitige Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Baryumsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 9 \text{H}_2\text{O}$. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Wird aus der heissen Lösung des Natriumsalzes durch essigsaures Baryum in kleinen Krystallschuppen gefällt und krystallisirt aus viel heissem Wasser in zarten, irisirenden, rhombischen Blättern.

Schüttelt man die festen Salze der Pentaäthylbenzolsulfonsäure mit kalter, concentrirter Schwefelsäure, so wird, ganz wie aus der Sulfonsäure des Pentamethylbenzols, binnen kurzer Zeit der Kohlenwasserstoff abgeschieden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentaäthylbenzol.

Während es für die Differenzirung des Pentamethylbenzols genügt, den gepulverten Kohlenwasserstoff einige Tage mit kalter, concentrirter Schwefelsäure in Berührung zu lassen, wirkt diese auf das flüssige Pentaäthylbenzol selbst bei wochenlangem beständigem Schütteln fast garnicht ein.

Erhitzt man das Pentaäthylbenzol unter Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure bis zur beginnenden Schwärzung und Schwefligsäureentwicklung, so bestehen die ersten fassbaren Producte dieser Zersetzung keineswegs aus Hexa- und Tetraäthylbenzol, sondern es werden auf Zusatz von wenig Wasser nur dunkle, harzige, nicht krystallisirbare Substanzen gefällt.

Mit kalt gehaltener Pyroschwefelsäure liefert das Pentaäthylbenzol neben einem dunklen Harz eine schwefelhaltige Verbindung, welche aus Alkohol in kleinen, harten, gelblich weissen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei $175-176^\circ$ zu einer dicken, gelblichen Flüssigkeit, die sich schon nahe unter 180° intensiv purpurroth färbt.

Dass ausser dieser mich für den Augenblick nicht interessirenden Umsetzung auch die erwartete Differenzirung möglich sei, zeigte zuerst ein Versuch, bei welchem das Pentaäthylbenzol bei schliesslich 120° mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt wurde. Wasser schied hier ein bräunliches, festes Harz aus, welches grossentheils aus

Hexaäthylbenzol bestand und bei der Destillation im Vacuum diesen Kohlenwasserstoff in reinem Zustande lieferte.

Wie sich endlich zeigte, wird ein glatter Verlauf dieser Reaction und die Gewinnung beider dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe unter folgenden Bedingungen erreicht:

Man schüttelt das Pentaäthylbenzol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure und fügt zu der kalt gehaltenen trüben Mischung allmählich gerade so viel stark rauchende Schwefelsäure, dass eine völlig klare, braungelbe Lösung entsteht. Beim Verweilen dieser Lösung in Zimmertemperatur zeigt sich bald eine flockige Ausscheidung, die aus Hexaäthylbenzol besteht. Wenn nach 4—5 Tagen die durch diese Ausscheidung bewirkte Verdickung der Masse nicht mehr zuzunehmen scheint und durch eine dunklere Färbung, sowie durch stärkeren Schwefligsäuregeruch eine tiefer greifende Zersetzung angedeutet wird, saugt man, ohne Wasser zuzusetzen, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Hexaäthylbenzol ab. Letzteres wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dann mit Wasser, schliesslich mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus toluolhaltigem Alkohol vollständig gereinigt.

Das so gewonnene Hexaäthylbenzol stimmt in seinen weiter unten verzeichneten Eigenschaften vollständig mit dem direct aus Benzol und Aethylbromid gewonnenen überein.

Trägt man die von dem rohen Hexaäthylbenzol abgesogene Flüssigkeit in Wasser ein, so wird eine weiche, harzige Masse ausgeschieden, aus welcher sich das noch darin enthaltene Hexaäthylbenzol nur schwierig und unvollständig isoliren lässt. Die wässrige Lösung enthält die Sulfonsäure des benachbarten Tetraäthylbenzols. Das Baryumsalz dieser Säure wird schon durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten.

Das Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$ ¹⁾, ist schwer löslich in kaltem, auch nur mässig leicht in siedendem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Besonders schön krystallisirt es aus alkoholhaltigem Toluol, und zwar bildet es sehr grosse, derbe, sechseckige, salpeterähnlich gestreifte Prismen. Es schmilzt in ganz reinem Zustande bei 129° und siedet bei 298°²⁾.

Wie schon Galle angab, wird das Hexaäthylbenzol von rauchender Schwefelsäure unzersetzt gelöst. Lässt man aber diese Lösung einen

¹⁾ Vergl. Albright. Compt. rend. 86, 887. -- Galle, diese Berichte XVI, 1747.

²⁾ Quecksilber ganz in Dampf. Albright fand den Schmp. bei 123°, den Siedep. bei 286°, Galle den Schmp. bei 126° und den Siedep. bei 292° (corrigirt 305°).

bis zwei Tage lang stehen, so färbt sie sich dunkel, entwickelt schweflige Säure und enthält dann eine braune, harzige Substanz, welche durch Zusatz von wenig Wasser vor dem noch unzersetzten Hexaäthylbenzol ausgeschieden wird und offenbar identisch ist mit der harzigen Masse, welche auch bei der Behandlung des Pentaäthylbenzols mit Schwefelsäure als secundäres Product erhalten wurde.

Das benachbarte Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_4$, welches aus dem Pentaäthylbenzol neben dem Hexaderivat entstanden war, wurde theils aus dem Natriumsalz, theils aus dem Amid seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170^0 in reinem Zustande gewonnen.

Sein Siedepunkt liegt bei 254^0 . Bei -20^0 wird es nicht fest. Sein Dibromderivat, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, krystallisirt namentlich beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung sehr gut in derben, glasglänzenden Prismen, welche bei 77^0 schmelzen. Es ist selbst in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und wird beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung zunächst ölig abgeschieden.

Das Baryumsalz der Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $(C_{14}H_{21}.SO_3)_2Ba + 6H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem nur mässig leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten sehr gut in glasglänzenden, gestreiften, flachen Prismen.

Das Natriumsalz, $C_{14}H_{21}.SO_3Na + 5H_2O$, bildet leicht lösliche, rhombische Blätter.

Das Amid, $C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$, scheidet sich beim Verdunsten seiner mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten glasglänzenden, derben Krystallen aus, beim Erkalten der lauwarmen, verdünnt weingeistigen Lösung in längeren Prismen. Schmelzp. 107^0 .

Nach den Eigenschaften seiner Derivate musste dieses Tetraäthylbenzol als wahrscheinlich identisch mit demjenigen erscheinen, welches bereits von Galle¹⁾ im hiesigen Laboratorium durch directes Aethyliren des Benzols dargestellt worden war. Allerdings sind Galle's Schmelzpunkt- und Siedepunktangaben durchweg um etwa $2\frac{1}{2}^0$ niedriger, als die meinigen; die Vergleichung seiner Präparate mit den hier beschriebenen stellte aber die Identität ausser Zweifel. Da nun Galle durch Oxydation dieses Tetraäthylbenzols Prehnitssäure erhielt, die ich später als die benachbarte Benzoltetracarbonsäure erkannte, so ist damit die Constitution des aus dem Pentaäthylbenzol durch Schwefelsäure entstehenden Tetraäthylbenzols und die vollständige Analogie zwischen der Zersetzung des Pentaäthylbenzols und derjenigen des Pentamethylbenzols erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1745.

Dass diese Zersetzung bei dem ersteren nicht so glatt verläuft, wie bei dem letzteren, findet seine Erklärung darin, dass der äthylirte Kohlenwasserstoff nur von rauchender Schwefelsäure gelöst und angegriffen wird, diese aber auf das entstandene Hexaäthylbenzol bald unter Bildung harziger Nebenproducte tiefer zersetzend einwirkt.

518. Oscar Jacobsen: Ueber Tetraäthylbenzole.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Dasselbe Tetraäthylbenzol, welches in der vorigen Mittheilung als Umwandlungsproduct des Pentaäthylbenzols beschrieben wurde, hat schon Galle aus Benzol, Aethylbromid und Aluminiumchlorid dargestellt. Nach der jetzt bekannten Constitution der Prehnitsäure ist es das benachbarte Tetraäthylbenzol. Auffallend musste es erscheinen, dass gerade dieses durch die Friedel-Crafts'sche Synthese gewonnen wurde, während in der Methylreihe eben das benachbarte Tetraalkylderivat sich bisher als Product jener Synthese nicht nachweisen liess. Galle liess das Aethylbromid und Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° auf das Benzol einwirken und führte das rohe Tetraäthylbenzol zunächst durch warme, schwach rauchende Schwefelsäure in Sulfosäure über. Danach hielt ich es für möglich, dass entweder die Stellung der eintretenden Alkylgruppen durch die angewandte höhere Temperatur bedingt wurde, oder dass das benachbarte Tetraäthylbenzol sich erst nachträglich unter dem Einflusse der Schwefelsäure aus symmetrischem gebildet haben könne, wie nach meinen Beobachtungen das Prehnitol aus dem Durol entsteht. Ich habe daher jetzt die Synthese der Tetraäthylbenzole wiederholt, ohne die Temperatur über den Siedepunkt des Aethylbromids zu steigern, und dann das bei 250—255° siedende Gemenge der Tetraäthylbenzole nicht mit Schwefelsäure behandelt, sondern in der Kälte durch Schwefelsäurechlorhydrin u. s. w. in die zu trennenden Sulfosäuren übergeführt.

Die Untersuchung ergab, dass auch in der Kälte als directes Product der Synthese das benachbarte, ausserdem aber, und zwar in noch grösserer Menge, das symmetrische Tetraäthylbenzol erhalten wird. Allem Anschein nach entsteht daneben auch die unsymmetrische