

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

Verbindung, die aber nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte.

Wird das rohe Gemenge der Tetraäthylbenzole in eiskaltem Schwefelsäurechlorhydrin gelöst, die Lösung bei 0° der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Eis verdünnt, so scheidet sich eine aus den Sulfonen und Sulfochloriden bestehende Oelschicht ab, die durch Zusatz von Aether vollständig getrennt und nach dem Abdestilliren des letzteren mit überschüssiger weingeistiger Natronlauge digerirt wird. Von den entstandenen Natriumsalzen entfernt man durch Ausschütteln ihrer trüben wässrigen Lösung mit Petroleumäther die Sulfone, welche als braungelbe, dickflüssige Masse erhalten und bisher nicht weiter getrennt wurden. Sehr leicht lässt sich dann das schwer lösliche sulfonsaure Natriumsalz des symmetrischen Tetraäthylbenzols durch Krystallisation abscheiden und vollständig reinigen. Die in seiner Mutterlauge gelöst bleibenden Natriumsalze kann man durch verdünnte Natronlauge fällen. Aus ihnen isolirte ich durch Ueberführung in Baryumsalz und Krystallisiren das reine sulfonsaure Baryumsalz des benachbarten Tetraäthylbenzols. In den letzten Mutterlauen dieses Baryumsalzes blieb in geringer Menge ein leichter lösliches zurück, welches ein schon unter 100° schmelzendes Sulfamid lieferte. Vermuthlich leitet sich dieses von dem dritten, unsymmetrischen Tetraäthylbenzol ab.

Das symmetrische Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_{1,2,4,5}^4$, wurde aus dem reinen Natriumsalz seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° abgeschieden. Es siedet bei 250°¹⁾ und erstarrt in der Kälte zu einer harten Krystallmasse von blättrigem Gefüge, welche bei +13° schmilzt.

Bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure liefert es nur flüssige oder weiche, harzartige Producte.

Von kalter oder warmer gewöhnlicher Schwefelsäure wird es kaum gelöst, so dass es sich aus dem rohen Gemenge der Tetraäthylbenzole auch durch Ausschütteln mit Schwefelsäure gewinnen lässt. Fügt man rauchende Schwefelsäure bis zur Lösung hinzu und lässt die klare Lösung einige Zeit stehen, so tritt zwar eine Veränderung ein, aber ohne dass Hexaäthylbenzol abgeschieden würde, wie nach Analogie der Durolzeretzung zu erwarten stand.

Das durch Kochen des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Säuregemenge wurde mit übermangansaurem Kalium weiter oxydirt und lieferte dabei eine leicht lösliche Säure, die freilich wegen zu geringer Menge nicht völlig rein erhalten, aber doch als Pyromellithsäure erkannt werden konnte.

¹⁾ Quecksilberfaden ganz im Dampf.

Das Dibrom-Tetraäthylbenzol, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich; aus heissem krystallisirt es in langen, dünnen Prismen, die bei 112.5° schmelzen.

Das Natriumsalz der Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $C_6H(C_2H_5)_4SO_3Na + 4H_2O$, ist demjenigen der Pentaäthylbenzolsulfonsäure sehr ähnlich, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol, fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in sehr grossen, perlmutterglänzenden Blättern, aus der alkoholischen in derben, durchsichtigen, anscheinend quadratischen Tafeln oder in Krystallen von würfelartigem Habitus.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{21}.SO_3)_2Ba + 9H_2O$, ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und wird als schuppig-krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus viel heissem Wasser in grösseren, dünnen Blättchen krystallisirt.

Das Sulfamid, $C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in rhombischen Blättern, die bei 122° schmelzen.

519. Oscar Jacobsen: Synthesen des Prehnitols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

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

Das Prehnitol wurde bis jetzt nur durch Behandlung des Pentamethylbenzols oder des Durols mit Schwefelsäure gewonnen. Es ist mir jetzt gelungen, dasselbe durch die Fittig'sche Synthese sowohl aus dem benachbarten Brompseudocumol, wie aus dem benachbarten Dibrommetaxylole darzustellen.

Letztere beiden Verbindungen bilden sich beim Bromiren der betreffenden Kohlenwasserstoffe neben den symmetrischen Isomeren. Sie entstehen ferner aus den letzteren durch Umlagerung bei geeigneter Behandlung mit Schwefelsäure.

Benachbartes Brompseudocumol, $C_6H_2.CH_3^1.CH_3^3.CH_3^4.Br^2$. Wie schon Fittig und Ernst beobachteten¹⁾ erhält man bei der Darstellung des gewöhnlichen, festen Monobrompseudocumols stets ein flüssiges Nebenproduct. Dieses Nebenproduct besteht aus einer Auflösung des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **139**, 187.