

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  $112.5^{\circ}$  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 würfeligem 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  $122^{\circ}$  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 beobachteten<sup>1)</sup> erhält man bei der Darstellung des gewöhnlichen, festen Monobrompseudocumols stets ein flüssiges Nebenproduct. Dieses Nebenproduct besteht aus einer Auflösung des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **139**, 187.

festen (symmetrischen) in dem flüssigen, benachbarten Monobrompseudocumol. Selbst unter  $0^{\circ}$  wird eine so grosse Menge des ersteren in Lösung gehalten, dass ich bei einem früheren Vorversuch durch Behandlung des in der Kälte abgepressten öligen Antheils mit schwach rauchender Schwefelsäure nur die Sulfonsäure des festen Brompseudocumols zu gewinnen vermochte<sup>1)</sup>.

Kühlt man aber das rohe Oel wiederholt und anhaltend auf  $-20$  bis  $-25^{\circ}$  ab und trennt den flüssig bleibenden Antheil bei dieser Temperatur durch Absaugen von dem Ausgeschiedenen, so besteht ersterer wesentlich aus benachbartem Brompseudocumol.

Aus 1 k reinem Pseudocumol erhielt ich auf diese Weise 320 g des rohen flüssigen Bromderivats, welches bei  $-25^{\circ}$  kein festes mehr abschied.

Durch Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin, Digeriren des Sulfochlorids mit weingeistiger Natronlauge, mehrfaches Umkrystallisiren des sulfonsauren Natriumsalzes und Erhitzen des letzteren oder des daraus dargestellten Sulfamids auf  $180^{\circ}$  wurde das benachbarte Brompseudocumol in reinem Zustande gewonnen.

Dasselbe bildet ein bei  $-25^{\circ}$  nicht erstarrendes Oel, welches bei  $237-238^{\circ}$  siedet<sup>2)</sup>.

Beim Lösen in gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  bildet es dieselbe Sulfonsäure, deren Chlorid man mittelst Schwefelsäurechlorhydrin erhält, und aus welcher wieder dasselbe flüssige Brompseudocumol abgespalten werden kann.

Rauchende Salpetersäure erzeugt wesentlich zwei schwer zu trennende Mononitroderivate, von denen das eine flüssig ist, das andere bei etwa  $100^{\circ}$  zu schmelzen scheint.

Das Dinitrobrompseudocumol,  $C_6(CH_3)_3Br(NO_2)_2$ , welches man durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure erhält, krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen, gelblich weissen, glasglänzenden Prismen, aus grösseren Mengen heissen Alkohols in sehr langen, feinen Nadeln. Schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol. Schmelzpunkt  $182^{\circ}$ .

Das Natriumsalz der Brompseudocumolsulfonsäure,  $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_3Na + H_2O$ , ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Seine heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus dünnen, glasglänzenden Prismen oder Nadeln bestehenden Krystallmasse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1218. Anm.

<sup>2)</sup> Quecksilber ganz im Dampf.

Das Baryumsalz,  $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$ , ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich und wird als ein schuppig krystallinischer Niederschlag erhalten.

Das Amid,  $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_2NH_2$ , krystallisirt beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung sehr gut in grossen, spiessigen Nadeln, die sich ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol lösen. Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ .

Das hier beschriebene flüssige Brompseudocumol lieferte mit Methyljodid und Natrium reines Prehnitol.

Seine Sulfonsäure wurde durch Behandlung mit Ammoniak und Zinkstaub in die gewöhnliche, symmetrische Pseudocumolsulfonsäure übergeführt.

Dieser Sulfonsäure kommt danach die oben bereits benutzte Formel  $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_3H$  zu, d. h. sie muss identisch sein mit derjenigen, welche Kelbe und Pathe<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der symmetrischen Pseudocumolsulfonsäure erhielten.

In der That stimmt sie mit dieser bis auf den von Kelbe und Pathe um  $2-3^{\circ}$  höher angegebenen Schmelzpunkt ihres Amids vollständig überein. Den Schmelzpunkt des Dinitrobrompseudocumols fanden Kelbe und Pathe bei  $180-181^{\circ}$  statt bei  $182^{\circ}$ .

Auffallender allerdings ist es, dass Kelbe und Pathe den (vielleicht uncorrigirten) Siedepunkt des flüssigen Brompseudocumols bei  $226-229^{\circ}$  fanden, während meine Verbindung bei  $237-238^{\circ}$ , d. h. genau bei derselben Temperatur siedete, wie unter gleichen Bedingungen das feste, symmetrische Brompseudocumol.

Immerhin kann an der Identität unserer Verbindungen nicht wohl gezweifelt werden, und es ist dann nur auf einen fehlerhaften Verlauf der in Autoclaven bei  $150^{\circ}$  ausgeführten Synthese zurückzuführen, dass Kelbe und Pathe aus ihrem Brompseudocumol mittelst Methyljodid und Natrium kein Prehnitol und überhaupt keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff, sondern nur ein bei  $170-190^{\circ}$  siedendes, anscheinend überwiegend aus Pseudocumol bestehendes Gemenge erhielten.

#### Darstellung des Prehnitols aus dem benachbarten Brompseudocumol.

Je 25 g des reinen Brompseudocumols wurden mit 40 g Methyljodid, 14 g blanker Natriumschnitzel und der zur Bedeckung des letzteren erforderlichen Menge absoluten Aethers am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung, welche nach 16—20 Stunden begann, schritt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1548.

von da ab regelmässig fort und war nach 2—3 Tagen beendet. Bei der Fractionirung der vom Natrium abdestillirten Kohlenwasserstoffe zeigte sich, dass fast kein Pseudocumol regenerirt war. Fast Alles destillirte von vornherein zwischen 190 und 210°, die Hauptmenge sehr bald bei 200—204°. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich als fast reines Prehnitol, d. h. er lieferte ausschliesslich ein bei 210° schmelzendes Dibromderivat, ein bei 177—178° schmelzendes Dinitroderivat, ein schon nach der ersten Krystallisation bei 184—185°, nach dem Umkrystallisiren constant bei 187° schmelzendes Sulfamid und ein niemals in »haarfeinen Nadeln«, sondern stets in kleinen Tafeln oder Blättern krystallisirendes sulfonsaures Natriumsalz.

Aus 50 g Brompseudocumol erhielt ich 19 g Prehnitol. Man würde also aus 1 k Pseudocumol auf dem hier angegebenen Wege etwa 120 g reines Prehnitol gewinnen können. Verwendet man für diese Synthese nicht das völlig gereinigte, sondern das nur durch starkes Abkühlen von dem festen getrennte flüssige Brompseudocumol, so enthält freilich das Prehnitol zunächst noch wesentliche Mengen von Durol. Dieses bleibt aber schon bei der Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure fast vollständig zurück, und durch Darstellung des schwer löslichen prehnitolsulfonsauren Baryums kann man auch in diesem Falle das Prehnitol sehr leicht rein gewinnen.

#### Ueberführung des symmetrischen in benachbartes Brompseudocumol.

Wie bereits erwähnt wurde, lässt sich auch das beim Bromiren des Pseudocumols als Hauptproduct entstehende feste, symmetrische Brompseudocumol zum Theil in das benachbarte überführen. Löst man die gepulverte Verbindung durch anhaltendes Schütteln in der etwa fünffachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure und lässt die Lösung 2—3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sich dieselbe unter Bildung von schwefliger Säure dunkelroth. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich in reichlicher Menge eine feste Masse aus, die überwiegend aus unverändertem, festem Brompseudocumol besteht, während aus dem Filtrat durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium und Verdampfen das schwer lösliche sulfonsaure Natriumsalz des flüssigen, benachbarten Brompseudocumols erhalten wird.

Es liegt nahe, diese Umsetzung in Analogie mit der Differenzirung des Durols aufzufassen, wonach gleichzeitig Pseudocumolsulfonsäure und Tribrompseudocumol entstehen müssten. Ich habe diese Verbindungen bisher nicht nachzuweisen vermocht, bin aber mit dem näheren Studium des Vorgangs beschäftigt.

Benachbartes Dibrommetaxylo<sup>1</sup>,  $C_6H_2 \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^2 \cdot Br^4 \cdot Br$ .  
Bei der Darstellung des festen, symmetrischen Dibrommetaxylo<sup>1</sup>ls durch

Bromiren des Kohlenwasserstoffs erhält man in erheblicher Menge ein flüssiges, d. h. erst in Kältemischung erstarrendes Nebenproduct, welches sich bei der Untersuchung als das benachbarte Dibrommetaxylole erwies. Dasselbe lässt sich schon durch wiederholtes Abkühlen und Abpressen nahezu vollständig von der festen Verbindung trennen. Vollständig rein wurde es aus dem gereinigten Natriumsalz seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$  abgesprengt.

Es bildet eine ölige Flüssigkeit, welche bei  $269^{\circ}$  siedet<sup>1)</sup>. In der Kälte erstarrt es zu einer harten, strahligen krystallinischen Masse, die bei  $-8^{\circ}$  schmilzt.

Das Dinitrodibrommetaxylole,  $C_6(CH_3)_2Br_2(NO_2)_2$ , durch Eintragen des flüssigen Dibromxylole in Salpeterschwefelsäure gewonnen, ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol. Es scheidet sich aus viel heissem Alkohol in fast farblosen, mikroskopischen, derben meistens zu länglichen Gruppen verwachsenen Krystallen ab. Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ . Am Licht färbt es sich gelb<sup>2)</sup> 3).

Durch Behandlung des flüssigen Dibrommetaxylole mit Schwefelsäurechlorhydrin und Einwirkung von weingeistiger Natronlauge auf das entstandene Sulfochlorid erhält man das Natriumsalz der Sulfonsäure,  $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3H$ .

Dieses Natriumsalz,  $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3Na + H_2O$ , ist in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich. Es krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln<sup>2)</sup>.

Kaliumsalz,  $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3K + H_2O$ . In kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen<sup>2)</sup>.

Baryumsalz,  $[C_6H(CH_3)_2Br_2SO_3]_2Ba$ . Krystallinischer Niederschlag, aus viel heissem Wasser in kleinen Prismen krystallisierbar<sup>2)</sup>.

Das Amid,  $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_2NH_2$ , krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen, die erst über  $300^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen<sup>2)</sup> 4).

Bei der Behandlung des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entstand das Salz der gewöhnlichen, unsymmetrischen *m*-Xylole-sulfonsäure (Schmelzpunkt des Amids =  $139^{\circ}$ ), wodurch über die Stellung der Sulfongruppe in dem durch die obige Formel bezeichneten Sinne entschieden war<sup>2)</sup>.

1) Bei 760 mm Druck. Quecksilberfaden ganz im Dampf. Unter gleichen Bedingungen siedete Benzoesäureamylester bei  $262.5^{\circ}$ .

2) Vergl. W. Deicke, Inaug.-Diss. Rostock 1887.

3) Das für die Vergleichung dargestellte Dinitroderivat des festen, symmetrischen Dibrommetaxylole krystallisiert aus viel Alkohol in Blättchen, oder kleinen, flachen Prismen, die bei  $252^{\circ}$  schmelzen.

4) Das Sulfamid des symmetrischen Dibrommetaxylole schmilzt bei  $220^{\circ}$ . Diese Berichte XI, 1535.

Der Versuch, die Stellung der Bromatome in dem flüssigen Dibrommetaxylole durch die Synthese des entsprechenden Tetramethylbenzols zu bestimmen, stiess anfänglich auf Schwierigkeiten. W. Deicke<sup>1)</sup> schlug daher den folgenden Umweg ein: Er führte das Dinitrodibromxylole durch Zinn und Salzsäure in das salzsaure Salz des entsprechenden Diamidometaxyloles über und zog daraus, dass dieses Salz mit salpetriger Säure eine ziemlich intensive, wenn auch wenig beständige Bräunung zeigte, den Schluss, dass eine Metadiamido-Verbindung vorliege, somit das flüssige Dibrommetaxylole das un-symmetrische sein müsse.

Behandelt man das bei 191° schmelzende Dinitrodibrommetaxylole sehr anhaltend mit Zinn und Salzsäure, entzinnt mittelst Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat, so krystallisirt das bromfreie Salz des Orthodiamidometaxyloles.

Dieses salzsaure Salz,  $C_6H_2(CH_3)_{2,3}(NH_2)_{2,5,6}(HCl)_2$ , ist sehr leicht in Wasser, aber ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure löslich und krystallisirt aus salzsäurehaltiger Lösung in kurzen, derben, vier-seitigen Prismen.

Das freie Diamidoxylole,  $C_6H_2(CH_3)_{2,3}(NH_2)_{2,5,6}$ , gewann ich nach der von Grevingk angegebenen Methode<sup>2)</sup> durch trockne Destillation des salzsauren Salzes mit Soda im Wasserstoffstrom. Es destillirt als dickliches Oel, erstarrt aber sofort zu einer schneeweissen, langstrahlig krystallinischen Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Petroläther. Die warm gesättigte Petrolätherlösung gesteht beim Erkalten zu einer aus langen, äusserst feinen Nadeln bestehenden, nach dem Trocknen seideweichen, asbestartigen Masse. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die aus länglichen, rhombischen Blättern besteht. Die Verbindung schmilzt bei 78.5°. An trockner Luft bleibt sie unverändert, während sie sich im feuchten Zustande bald grauviolett färbt.

Ihre Salze geben in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure einen braunen Niederschlag und noch bei ziemlich grosser Verdünnung eine braune Färbung, die durch überschüssige salpetrige Säure in eine hellgelbe übergeführt wird.

Nach dieser Reaction und auch allenfalls nach ihrem Schmelzpunkt<sup>3)</sup> hätte die Base für das von Grevingk<sup>2)</sup> dargestellte benach-

1) Vergl. W. Deicke, Inaug.-Diss. Rostock 1887.

2) Diese Berichte XVII, 2427.

3) Grevingk giebt für seine Verbindung den Schmelzpunkt 64° an; nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Nölting schmilzt sie aber im reinen Zustande erst bei 77°.

barte Metadiamidometaxylole,  $C_6H_2(C^{1,3}H_3)_2(N^{2,6}H_2)_2$ , gelten können, woraus sich dann für das flüssige Dibrommetaxylole die von Deicke angenommene unsymmetrische Constitution  $C_6H_2(C^{1,3}H_3)_2Br_2$  ergeben haben würde.

Die Synthese des Prehmitols aus dem flüssigen Dibrommetaxylole liess dieses indess mit Bestimmtheit als das benachbarte und damit jenes Diamidoxylole als das bisher nicht bekannte Orthodiamidometaxylole erkennen. Diese Synthese gelang schliesslich, als das Dibromxylole mit Methyljodid und blanken Natriumschnitzeln unter Anwendung von absolutem Aether als Verdünnungsmittel und unter äusserst sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit anhaltend am Rückflusskühler erhitzt wurde. Das Product enthielt nur Spuren von regenerirtem Metaxylole, keine nachweisbare Menge von Hemellithol, dagegen nicht unerhebliche Mengen von Pseudocumol. Im Uebrigen bestand es ausschliesslich aus Prehmitol, welches schon durch fractionirte Destillation leicht rein erhalten und wieder wie oben angegeben an seinen Derivaten erkannt wurde.

#### Ueberführung des symmetrischen in benachbartes Dibrommetaxylole.

Durch kalte, gewöhnliche Schwefelsäure wird das feste, symmetrische Dibrommetaxylole selbst bei mehrmonatlicher Einwirkung weder zu einer Sulfonsäure gelöst, noch sonstwie verändert. Wird es mit der etwa dreifachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter beständigem Schütteln allmählich erhitzt, so tritt bis über  $200^\circ$  hinaus ebenfalls keine Veränderung ein. Lässt man erkalten, so scheidet sich das unveränderte Dibromxylole als bald erstarrende Oelschicht über der Schwefelsäure ab, und letztere enthält höchstens Spuren von Sulfonsäuren beigemischt. Erhitzt man aber unter Umschütteln weiter, so beginnt die emulsionartige Flüssigkeit bei  $230^\circ$  sich unter geringer Schwefelsäureentwicklung zu bräunen, worauf sie nahe unter  $240^\circ$  plötzlich viel dünnflüssiger und klarer wird. Beim Erkalten der etwa eine Viertelstunde auf dieser Temperatur erhaltenen Flüssigkeit tritt nun kein Erstarren und überhaupt keine Trennung in zwei Schichten ein, sondern die Flüssigkeit verdickt sich nur und wird wieder emulsionartig trübe.

Um die darin suspendirte ölartige Verbindung zu isoliren, löst man zweckmässig das Ganze in viel Aether, filtrirt von einer geringen Menge kohligter Substanz ab, schüttelt mit Wasser, trennt die braune ätherische Flüssigkeit von der schwefelsäurehaltigen, wässrigen Schicht und destillirt von ersterer den Aether ab. Bei der fractionirten Destillation des Rückstandes geht die Hauptmenge bei  $265-275^\circ$  über, während eine braune, harzartige Masse zurückbleibt. Jener

Hauptantheil des Destillats lässt sich leicht auf den constanten Siedepunkt 267—269° bringen. Er erwies sich bei eingehender Untersuchung als identisch mit dem oben beschriebenen flüssigen, benachbarten Dibrommetaxylole.

Je nach der Dauer des Erhitzens mit Schwefelsäure auf 240° enthielt dieses flüssige Dibrommetaxylole noch erhebliche oder nur sehr geringe Mengen von unverändertem festem beigemischt.

Die Menge der nahezu reinen flüssigen Verbindung betrug in verschiedenen Versuchen ungefähr ein Viertel von derjenigen des verbrauchten festen Dibromxylole.

In der von der Aetherschicht getrennten sauren Flüssigkeit sind Sulfonsäuren nur in geringer Menge vorhanden, und zwar, wie die nähere Untersuchung zeigte, sowohl die Sulfonsäure des benachbarten, wie die des symmetrischen Dibrommetaxylole.

Auch bei der hier beschriebenen Umsetzung liegt der Versuch nahe, sie analog der Differenzirung des Durols durch Schwefelsäure zu deuten. Ausser dem beobachteten benachbarten Dibrommetaxylole müssten dann Tetrabrommetaxylole und eine Sulfonsäure des unsymmetrischen Monobrommetaxylole entstanden sein. Nun könnte freilich das Tetrabromxylole durch die heisse Schwefelsäure zu den als wesentliches Nebenproduct erhaltenen harzigen Substanzen zersetzt sein, jedenfalls aber hätte die Monobromxylole-sulfonsäure der Beobachtung nicht entgehen dürfen. Da diese sich in keinem Falle nachweisen liess, muss ich annehmen, dass die Umsetzung des symmetrischen Dibrommetaxylole derjenigen des Durols nicht entspricht. Sie bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

## 520. Oscar Jacobsen: Ueber das benachbarte Metaxylole. (Berichtigung.)

[Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Das benachbarte Metaxylole,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{2}{OH}$ , stellte ich zuerst durch Kalischmelzung aus der entsprechenden Xylole-sulfonsäure dar, welche neben der unsymmetrischen aus Metaxylole und Schwefelsäure entsteht<sup>1)</sup>. Ich gab seinen Schmelzpunkt, genau wie denjenigen des Paraxylole, zu 74.5° an. Seitdem ist das *v*-Metaxylole im hiesigen Laboratorium wiederholt und auf verschiedene Weise ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 26.