

514. E. Uhlhorn: Ueber Diisopropylbenzole.

(Eingegangen am 27. October.)

Gelegentlich der Darstellung des Isopropylbenzols nach der Friedel-Crafft'schen Synthese gelang es mir, eine Menge von ca. 40 g eines von 200—210° siedenden Kohlenwasserstoffs zu isoliren. In Anbetracht des Siedepunktes, der um ca. 50° höher liegt als der des Isopropylbenzols (153°), ist die Annahme begreiflich, in diesem Kohlenwasserstoff ein oder verschiedene Diisopropylbenzole zu vermuthen. Da die Trennung der nach der Friedel-Crafft'schen Synthese gewonnenen Diäthylbenzole durch Sulfonsäuren und deren Salze bewerkstelligt worden ist, so wurde auch hier auf ähnliche Weise verfahren.

Die ganze Menge des bei 200—210° siedenden Kohlenwasserstoffs wurde mit der anderthalbfachen Menge concentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt; ohne grosse Erwärmung oder bedeutende Braunfärbung ging die Lösung des Kohlenwasserstoffs vor sich. Durch Eisstücke schied sich eine bald fest werdende

Sulfonsäure aus, die, nach den Krystallformen zu schliessen, eine einheitliche Säure zu sein schien. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Annahme hinfällig wurde, weil sich 2 Reihen von sulfonsauren Baryumsalzen unterscheiden liessen.

Baryumsalz.

Durch fractionirte Krystallisation liess sich ein leichtlösliches Salz (β), welches in Warzen krystallisirte, und ein schwerlösliches (α), welches lange, dünne Nadeln bildete, isoliren.

Das letztere, *m*-diisopropylbenzolsulfonsaures Baryum, besitzt 2 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0.2450 g verlieren bei 120° 0.0136 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.4	5.5 pCt.

Baryumbestimmung:

0.2314 g entsprechen 0.0902 g Baryumsulfat = 0.0530 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.1	22.8 pCt.

m-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer, schwachblau gefärbte, verfilzte, lange Nadeln mit 4½ Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0.1292 g Salz verlieren 0.0161 g Wasser.

	Ber. für 4½ Mol.	Gefunden
H ₂ O	12.4	12.9 pCt.

m-diisopropylbenzolsulfonsaures Magnesium krystallisirt in äusserst regelmässig ausgebildeten, prismatischen Tafeln, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und eignet sich besonders zur Trennung von Salzgemischen.

Es enthält 4 Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.1543 g Salz verlieren 0.0188 g Wasser.

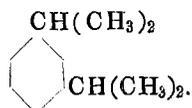
	Ber. für 4 Mol.	Gefunden
H ₂ O	12.1	12.4 pCt.

Die Natrium- und Calciumsalze haben keine besonders charakteristischen Eigenschaften, krystallisiren in dünnen Nadeln und sind äusserst leicht löslich.

m-Diisopropylbenzolsulfamid, aus dem Natriumsalz dargestellt, bildet weisse, atlasglänzende Blättchen, die bei 145° schmelzen.

Trinitro-*m*-diisopropylbenzol, bildet gelbliche Nadeln und schmilzt bei 110—111°.

Der aus dem bei 145° schmelzenden Sulfamid mittelst Salzsäure im Druckrohr bei 180° abgesprengte Kohlenwasserstoff siedet bei 204° (im Dampf). Um die Stellung der Isopropylgruppen zu ermitteln, wurde ein Theil des Diisopropylbenzols mit verdünnter Salpetersäure (1:3) einige Tage am Rückflusskühler erhitzt. Die so entstandene Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren und Reinigen einen Schmelzpunkt, der über 300° liegt. Hieraus wie aus anderen übereinstimmenden Eigenschaften dieser Säure mit Isophthalsäure (COOH¹COOH³) ergibt sich die Anwesenheit dieser letzteren. Die Constitution des bei 204° siedenden Diisopropylbenzols ist also folgende:



Das oben schon erwähnte, leicht lösliche, in warzenförmigen Gebilden krystallisirende Baryumsalz (β) liess unter dem Mikroskop noch eine bedeutende Menge nadelförmiger Krystalle, bestehend aus *m*-diisopropylbenzolsulfonsaurem Baryum, erkennen. Die Trennung dieser beiden Salzgemische gelang mir durch das Kupfersalz. Durch fractionirte Krystallisation scheidet sich ein schwerer lösliches Salz in Blättern aus und ein leichter lösliches in Nadeln, welches letzteres ein bei 145° schmelzendes Sulfamid ergab und deswegen *m*-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer war.

Das schwerer lösliche Kupfersalz, welches sich als *o*-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer herausstellte, bildet, wie oben bemerkt, Blätter und besitzt 6 $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

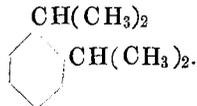
0.2960 g Salz verlieren bei 120° 0.0524 g Wasser.

	Ber. für 6 $\frac{1}{2}$ Mol.	Gefunden
H ₂ O	17.7	17.7 pCt.

Die Magnesium-, Calcium- und Natriumsalze sind äusserst leicht löslich und schlecht krystallisirbar, weswegen von der Beschreibung derselben Abstand genommen wurde.

Aus dem durch Umsetzung des Kupfersalzes mittelst Natriumsulfat erhaltenen Natriumsalz wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid erhalten, welches, in starke Ammoniakflüssigkeit eingetragen, ein

Sulfamid ergab, welches nach dem Reinigen bei 102° schmolz. Der hieraus abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete bei 209° (im Dampf). Durch Oxydation desselben entstand die *o*-Phtalsäure (COO¹HCO²OH), woraus sich die Stellung der Isopropylgruppen des bei 209° siedenden Kohlenwasserstoffs ergibt.

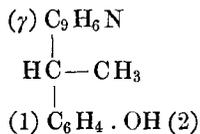


515. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. October.)

Veranlassung zu den folgenden Versuchen gab das Homapocinchin, C₁₇H₁₅NO, welches Comstock und ich durch Abbau des Cinchonins gewonnen haben. Da wir dasselbe weder auf γ -Phenylchinolin zurückführen, noch in glatter Weise in ein einfaches Chinolinderivat und eine stickstofffreie aromatische Verbindung spalten konnten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Constitution des Homapocinchens vielleicht durch die Formel



auszudrücken sei.