

139. R. Heise: Synthesen einiger Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

Eingegangen am 10. März.

Gelegentlich einer auf Veranlassung des Herrn Professor Töhl unternommenen und in ihren Einzelheiten noch zu veröffentlichenden Arbeit betreffend die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzolhomologe, hat es sich gezeigt, dass auch die normale Propylgruppe durch die Friedel-Crafts'sche Reaction in den Benzolkern eingeführt werden kann. Es wurden auf diesem Wege erhalten: Normalpropylbenzol, *p*-Dinormalpropylbenzol und *m*-Dinormalpropylbenzol. Im Anschlusse hieran wurden noch die entsprechenden *n*-Propylisopropylbenzole dargestellt.

I. Normalpropylbenzol
mittelst Friedel-Crafts'scher Reaction.

Gustavson¹⁾ hat gezeigt, dass man durch Einwirkung von *n*-Propylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid stets zum Isopropylbenzol gelangt. Kekulé und Schrötter fanden den Grund hierfür in der Eigenschaft des *n*-Propylbromides, sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Isopropylbromid umzulagern.

Zunächst überzeugte ich mich noch einmal von der Richtigkeit der Gustavson'schen Resultate und führte dann eine Synthese bei erniedrigter Temperatur aus.

Je 50 g *n*-Propylbromid und Benzol wurden auf -2° abgekühlt und 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Temperatur wurde während der ganzen Versuchsdauer gleichmässig erhalten und die Kolben zeitweilig umgeschwenkt. Nach wenigen Minuten machte sich eine schwache Salzsäureentwicklung bemerkbar, die sich unter Bräunung der Flüssigkeit im Verlaufe einer halben Stunde bedeutend verstärkte. Als nach 5 stündiger Einwirkung die Gasentwicklung bedeutend abnahm, wurde der Versuch unterbrochen und das Reactionsprodukt in üblicher Weise zersetzt und fractionirt. Es wurden neben Benzol 16.0 g einer Fraction zwischen $154-160^{\circ}$ und gegen 4.0 g höher siedender Producte erhalten.

Das entstandene Propylbenzol konnte durch sein in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Baryumsulfonat, ferner durch das entsprechende Strontiumsalz, welches nicht die abnormen Löslichkeitsverhältnisse des Cumolsulfonates zeigte, und endlich durch das bei 110° schmelzende Sulfamid als normales Propylbenzol mit Sicherheit erkannt werden.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1251.

II. *m*- und *p*-Dinormalpropylbenzol mittelst Friedel-Crafts'scher Reaction.

Die Einführung weiterer Seitenketten in das *n*-Propylbenzol scheint, wie dies gewöhnlich bei Aluminiumchlorid-Synthesen der Fall zu sein pflegt, besonders leicht von Statten zu gehen, denn schon bei der auf Monoderivat berechneten Synthese wurde eine nicht unerhebliche Menge an Disubstitutionsproducten erhalten.

Auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (und trockenem Chlorwasserstoff) auf *n*-Propylbenzol allein, entstanden durch Uebertragung der Seitenkette unter Bildung von Benzol, Dinormalpropylbenzole. Hohe Temperatur (100°) beschleunigte die Reaction, ohne jedoch die Art der Endproducte zu beeinflussen. 50 g *n*-Propylbenzol lieferten bei 100° innerhalb 6 Stunden ca. 18.0 g Dinormalpropylbenzol neben einer entsprechenden Menge Benzol und etwa 6.0 g unveränderter bezw. regenerirter Ausgangssubstanz¹⁾.

In allen Fällen wurde durch die Oxydationsproducte festgestellt, dass gleichzeitig Meta- und Paraverbindung entstanden war, deren Trennung, wie folgt, ausgeführt wurde.

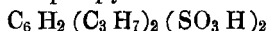
Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe wurde mit dem doppelten Volumen starker, rauchender Schwefelsäure ohne Kühlung sulfurirt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die wässrige Lösung der Sulfosäuren wurde mit Bleicarbonat gesättigt und das Filtrat eingedampft. Es schieden sich gleichzeitig Nadelgruppen und Täfelchen aus. Erstere waren in geringerer Menge vorhanden und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich, während die die Hauptmenge des Salzgemisches bildenden Täfelchen leicht darin löslich waren.

Bei den vorliegenden Mengenverhältnissen beider Salze war es zweckmässig, die Lösung derselben sehr stark einzudampfen und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte das in Tafeln krystallisirende Salz durch eine eben ausreichende Menge kalten Wassers auszuziehen.

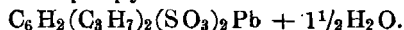
Aus den, obigen Bleisalzen zugehörigen Sulfamiden wurden die Kohlenwasserstoffe abgespalten und durch Oxydation derselben ermittelt, dass das in Nadeln krystallisirende Salz den Parakohlenwasserstoff enthält. Von letzterem wurde die freie Sulfosäure, deren Baryum-, Blei- und Calciumsalz, sowie das Sulfamid dargestellt und mit den bekannten Derivaten des *p*-Dinormalpropylbenzols übereinstimmend gefunden.

Das die Tafeln bildende Bleisalz derivirt hingegen vom *m*-Dinormalpropylbenzol. Es sind davon bis jetzt folgende Verbindungen hergestellt worden:

¹⁾ Nähere Angaben über die angedeuteten Versuche werden später in dieser Zeitschrift erfolgen.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosäure

Die beschriebene Art der Sulfurirung hatte beim *m*-Dinormalpropylbenzol zu einer Disulfosäure geführt. Dieselbe krystallisirt in langgestreckten, leicht zerfliesslichen Tafeln.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Blei,

Das Bleidisulfonat krystallisirt in sehr dünnen, glänzenden, rechteckigen Tafeln, bei denen zum Theil zwei gegenüberliegende Ecken gerade abgestumpft sind. Die Auslöschung im Stauroskop erfolgt parallel den rechtwinklig zu einander stehenden Kanten.

Das Salz ist leicht in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Wasserbestimmung.

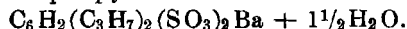
0.4817 g Substanz verloren bei 130° 0.0246 g Wasser.

| | |
|-----------------------|-----------|
| Ber. für 1½ Mol. | Gefunden |
| H ₂ O 4.87 | 5.10 pCt. |

Bleibestimmung.

0.2190 g wasserfreies Salz gaben 0.1255 g PbSO₄.

| | |
|---|------------|
| Ber. auf C ₁₂ H ₁₆ S ₂ O ₆ Pb | Gefunden |
| Pb 39.28 | 39.13 pCt. |

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Baryum,

Das Baryumdisulfonat krystallisirt in kleinen, langgestreckten Täfelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

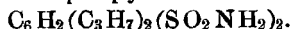
Wasserbestimmung.

0.4796 g Salz verloren bei 130° 0.0275 g Wasser.

| | |
|-----------------------|-----------|
| Ber. für 1½ Mol. | Gefunden |
| H ₂ O 5.67 | 5.70 pCt. |

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Kalium.

Dieses Salz krystallisirt in schön ausgebildeten, rhombischen (?) Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfamid,

Das Disulfamid krystallisirte aus heisser, wässriger Lösung beim Abkühlen in sehr langen, feinen, verfilzten Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 195° schmolzen.

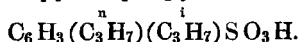
III. Darstellung von *p*-Normalpropylisopropylbenzol aus *p*-Bromcumol.

Paternó und Spica erhielten diesen Kohlenwasserstoff in geringer Ausbeute durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Cumylchlorid.

Ein bequemerer Ausgangsmaterial zur Darstellung desselben bietet sich im *p*-Bromcumol, von welchem man durch Fittig'sche Synthese mit *n*-Propylbromid dazu gelangen kann.

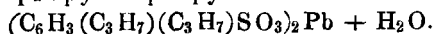
Derivate:

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosäure,



Die freie Sulfosäure wurde durch Zersetzen des Bleisalzes dargestellt. Sie krystallisirt in concentrisch oder büschelförmig vereinigten Nadeln, die an der Luft nicht zerfließen. Schmelzpunkt 59—60°.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Blei,



Dieses Bleisalz krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadelaggregaten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Wasserbestimmung.

0.2872 g Substanz gaben 0.0074 g Wasser.

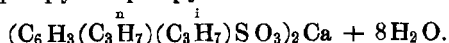
| | Ber. für 1 Mol. | Gefunden |
|------------------|-----------------|-----------|
| H ₂ O | 2.55 | 2.58 pCt. |

Bleibestimmung.

0.2798 g wasserfreies Salz gaben 0.1226 g PbSO₄.

| | Ber. auf C ₂₄ H ₃ S ₂ O ₆ | Gefunden |
|----|---|------------|
| Pb | 30.04 | 29.96 pCt. |

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Calcium,



Das Calciumsulfat krystallisirt in seidenglänzenden, sehr langen, flachen Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. An der Luft verwittert es nur langsam und oberflächlich. Seine stauroskopische Untersuchung ergab, dass es einem schiefaxigen Krystallsysteme angehört.

Wasserbestimmung.

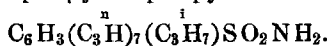
0.1933 g Substanz gaben 0.0421 g Wasser.

| | Ber. für 8 Mol. | Gefunden |
|------------------|-----------------|------------|
| H ₂ O | 21.62 | 21.78 pCt. |

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Baryum.

Das Baryumsalz krystallisirt in feinen Nadelbüscheln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfamid.



Das in bekannter Weise dargestellte Sulfamid krystallisirte aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 95—96°.

Durch Einwirkung von Isopropylbromid auf Normalpropylbenzol und Aluminiumchlorid bei —2°, wurde ein Gemisch von *p*- und *m*-Normalpropylisopropylbenzol erhalten, welches jedoch bisher nicht weiter untersucht worden ist.

140. C. Schotten: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridinbasen.

1. Die Ueberführung des Tetrahydrochinolins in Isatin.

(Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin).

[Eingegangen am 12. März].

Die früher ¹⁾ von mir gemachte Beobachtung, dass die hydrirten Pyridinbasen Piperidin und Coniin in der Form ihrer Benzoylverbindungen durch Kaliumpermanganat leicht zu Amidosäuren der aliphatischen Reihe oxydirt werden, brachte mich auf den Gedanken, von diesem Verhalten zum Zwecke der Ermittlung der Constitution von Pyridinbasen Gebrauch zu machen, in der Weise, dass die Pyridinbasen zunächst hydrirt, dann benzoylirt und weiter als benzoylirte Hydropyridine der Einwirkung des Kaliumpermanganats unterworfen würden.

Obwohl ich nun diesen Umwandlungsprocess bisher erst bei einer Base von bekannter Constitution, dem Chinolin, zu Ende geführt habe, während ich mit der analogen Umwandlung einer Anzahl anderer Basen von bekannter und solcher von unbekannter Constitution noch beschäftigt bin, habe ich mit der vorliegenden Veröffentlichung nicht zurückhalten wollen, weil nach Mittheilungen in der letzten Sitzung der chemischen Gesellschaft auch von anderer Seite die Oxydation hydrirter Pyridin- bezw. Chinolinbasen in Angriff genommen worden ist.

Ueber die Oxydation des Tetrahydrochinolins findet sich, wenn man von denjenigen Processen absieht, welche dasselbe in Chinolin, gebromte Chinoline oder Chinolinsulfonsäuren überführen, meines Wissens nur eine Angabe. Hoffmann und Königs (Ber. XVI, 734)

¹⁾ Die Literatur S. diese Berichte XXI, 2235.