

Hr. Professor Witt hatte die Güte, die angegebenen Farbreactionen ebenfalls anzustellen und zu bestätigen. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit dem Trimethylphenylendiamin ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0.1103 g lieferten 19.5 ccm Stickstoff. Kohlenstoff = 715 mm. Schmelzpunkt = 17⁰.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Ber. für $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$ | Gefunden |
| N 18.66 | 19.27 pCt. |

262. A. Töhl: Synthese des *p*-Propyltoluols und des *p*-Isopropyltoluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die überraschende Abhandlung von O. Widman¹⁾ über die Constitution des Cymols veranlasste mich, die früher von O. Jacobsen im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten, soweit sie für die erwähnte Abhandlung in Betracht kommen, zu wiederholen. Ich hoffte, dass die Differenzen zwischen Jacobsen's und Widman's Angaben ihre experimentelle Erklärung finden würden. Wenn letzteres auch nicht in der erwarteten Weise geschehen ist, so glaube ich doch, bei dem Interesse, welches die Constitution des Cymols in Anspruch nimmt, meine Beobachtungen mittheilen zu dürfen²⁾.

Wenn Widman in der erwähnten Abhandlung, Seite 445, im Anschluss an die Beschreibung des Baryummethylpropylbenzol- α -sulfonates sagt: »Die Angaben von sowohl Fittig, König und Schaeffer als O. Jacobsen sind somit irrig und es ist ganz unerklärlich, dass jene Forscher bei der Analyse des Baryumsalzes aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff 22 pCt. Baryum und 8.65 pCt. Wasser, Jacobsen 8.80 pCt. Wasser haben finden können«, so schien es mir selbstverständlich, dass dieselben eben nicht das von Widman beschriebene Salz mit 23.58 pCt. Baryum und 3.09 pCt. Wasser unter Händen gehabt hatten; entweder konnte es ein Gemenge dieses nur 1 Molekül (3.09 pCt.) Wasser enthaltenden Salzes mit einem wasserreicheren

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 439.

²⁾ Als die Notiz von Richard Meyer: »Zur Geschichte des Cymols« erschien (diese Berichte XXIV, 970), hatte ich bereits die im folgenden mitgetheilten Untersuchungen beendet.

oder ein anderes, wirklich 3 Moleküle (8.75 pCt.) Wasser enthaltendes gewesen sein. Es schien mir nicht ausgeschlossen, dass Jacobsen bei Anwendung von Propyljodid für die Fittig'sche Synthese einen anderen Kohlenwasserstoff erhalten haben könnte, als Widman bei der Verwendung von Propylbromid, zumal nach den Angaben der Verlauf der Reaction in beiden Fällen ein ganz verschiedener war. Während Widman bei Anwendung von 89.4 g Propylbromid ca. 35 g des erwarteten Kohlenwasserstoffes (Siedep. 183—184°) bekam, betrug die Ausbeute Jacobsen's aus 100 g Propyljodid nur 4 g (Siedep. 175—176°). Ich führte deshalb nach Widman's und nach Jacobsen's Angabe die Synthese des *p*-Propyltoluols aus.

I. Synthese des *p*-Propyltoluols mittelst Propylbromid (nach Widman).

Die mit 100 g aus Alkohol krystallisiertem Parabromtoluol, 90 g Normalpropylbromid (Siedep. 71°) und 41 g Natrium unter Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel ausgeführte Reaction ergab übereinstimmend mit Widman's Angaben 32 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 183—184°. Auch die Analyse der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Fractionen des Baryumsalzes, welches durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in warmer concentrirter Schwefelsäure und Sättigen der verdünnten Sulfonsäurelösung mit reinem Baryumcarbonat dargestellt wurde, bestätigte die Angaben Widman's.

Bestimmung des Krystallwassers:

I. Fraction.

1.1644 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.0374 g Wasser = 3.2 pCt. Wasser.

II. Fraction.

0.911 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.042 g Wasser = 4.6 pCt. Wasser.

III. Fraction.

1.164 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.091 g Wasser = 7.82 pCt. Wasser.

IV. Fraction.

0.9162 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.0922 g Wasser = 10.06 pCt. Wasser.

Es entsprechen diese Resultate der von Widman festgestellten Thatsache, dass auf die beschriebene Weise zwei Baryumsulfonate erhalten werden, von denen das schwerst lösliche ein Molekül (3.09 pCt.), das leicht lösliche 4 Moleküle (11.34 pCt.) Wasser enthält. Es konnte auch leicht durch Umkrystallisiren eine grössere Menge des völlig reinen Baryum- α -sulfonates erhalten werden, während ich darauf verzichtete, das leicht lösliche in der Mutterlauge enthaltene Salz rein zu gewinnen.

Das reine α -Sulfonat ergab bei der Wasserbestimmung folgendes Resultat:

1.0225 g lufttrockenes Salz gaben bei 160° 0.0315 g Wasser = 3.08 pCt. Wasser.

Berechnet für 1 Molekül 3.09 pCt. Wasser.

Das aus dem reinen α -Sulfonat gewonnene α -Sulfamid krystallisierte aus Benzol in grossen Tafeln, die bei 102 — 103° schmolzen.

II. Synthese des *p*-Propyltoluols mittelst Propyljodid (nach Jacobsen).

50 g krystallisiertes Parabromtoluol und 50 g Normalpropyljodid wurden nach dem Trocknen über Chlorcalcium in einen in Kältemischung befindlichen Kolben mit 40 g Aether und 25 g Natrium gebracht. Die Reaction begann schon unter 0° . Nach Vollendung derselben wurde abfiltrirt und der Brei von Brom- und Jodnatrium mit absolutem Aether wiederholt nachgewaschen. Die fractionirte Destillation ergab, dass neben viel Toluol und viel hochsiedendem Product (Ditoly?) nur eine geringe Menge (ca. 4 g) bei 180 — 186° siedenden Kohlenwasserstoffes gebildet war, wovon die grössere Menge bei 183 — 184° überging.

Während also die Ausbeute in Uebereinstimmung mit Jacobsen's Beobachtung bei Anwendung von Propyljodid eine sehr geringe ist, widerspricht doch schon der Siedepunkt den Angaben desselben, stimmt dagegen überein mit dem von Widman und auch von mir nach der ersten Synthese gefundenen.

Bei der Auflösung des erhaltenen Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure zeigte sich Entwicklung von schwefliger Säure unter starker Braunfärbung, was auf eine Verunreinigung hindeutete, da der durch Synthese mittelst Propylbromid erhaltene Kohlenwasserstoff diese Erscheinungen nicht zeigte.

Der Trennung des aus der Lösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfonat-Gemisches stellten sich grosse Schwierigkeiten entgegen. Nur durch fortgesetztes Umkrystallisiren konnte schliesslich eine kleine Quantität (ca. $\frac{1}{3}$ g) des reinen Baryum- α -sulfonates mit 1 Molekül Wasser erhalten werden. Bei der Wasserbestimmung ergab es:

0.5145 g lufttrockenes Salz gaben bei 160° 0.016 g = 3.11 pCt. Wasser.
Berechnet für 1 Molekül 3.09 pCt.

Die Reinheit dieser kleinen Menge des Baryumsalzes ergab sich auch durch die Ueberführung in das Sulfamid. Dieses schmolz bei 102 — 103° und bildete, aus Benzol krystallisirt, grosse Tafeln.

War so nachgewiesen, dass sich auch bei dieser Synthese mit Propyljodid derselbe Kohlenwasserstoff gebildet hatte, wie mit Propyl-

bromid, wenn er auch nur in ganz geringer Menge erhalten war und von verunreinigenden Producten schwer zu trennen war, so könnte zu Gunsten der Jacobsen'schen Angaben noch der Einwand erhoben werden, dass bei der directen Destillation des Kolbeninhaltes nach der beendeten Synthese durch das starke Erhitzen mit den gebildeten Salzen eine Veränderung des Kohlenwasserstoffes herbeigeführt werden könnte.

Ich führte deshalb noch eine Synthese mit denselben Mengen, wie angegeben, aus und trennte nicht die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes durch Filtration, sondern destillirte, wie Jacobsen, nach Verjagen des Aethers, alles Flüchtige mit starker Flamme von den gebildeten Salzen und dem überschüssigen Natrium ab. Aber das Resultat war dasselbe wie vorher, nur erhielt ich etwas weniger von dem bei 183—184° siedenden Kohlenwasserstoff. Der schwerst lösliche Antheil [etwa $\frac{1}{2}$ g] des aus diesem dargestellten Baryumsulfonates wurde sofort in das Sulfamid übergeführt, welches nach Krystallisation aus Benzol Tafeln vom Schmelzpunkte 102—103° bildete.

Lag also auch hier das α -Sulfamid des Parapropyltoluols vor, so gelang es nicht wegen der geringen Menge, noch das 1 Molekül (3.09 pCt.) Wasser enthaltende Baryum- α -Sulfonat zu isoliren. Der Wassergehalt der ersten Fraction des Salzgemisches wurde gefunden zu 7.7 pCt. (1.0135 g lufttrockenes Salz lieferten bei 160° getrocknet 0.078 g Wasser). Nach dem Umkrystallisiren dieser ersten Fraction wurde ein Salz als erste Ausscheidung erhalten, von dem 0.7685 g beim Trocknen bei 160° 0.0545 g oder 7.09 pCt. Wasser verloren.

Wenn auch die Reindarstellung des Baryum α -sulfonates aus den Producten dieser Synthese nicht gelang, so ist doch das Vorhandensein des Parapropyltoluols durch die Gewinnung des bei 102—103° schmelzenden α -Sulfamids aus dem schwerst löslichen Theil des Baryumsulfonates erwiesen. Andererseits erklärt sich auch leicht, dass wegen des ungünstigen Verlaufes der Reaction mittelst Propyljodid Jacobsen zu falschen Resultaten gelangte. Hätte er nur einmal statt Propyljodid das Bromid angewandt, mit welchem die Synthese des Parapropyltoluols so sehr glatt verläuft, so wäre der Irrthum sicher vermieden worden.

III. Synthese des *p*-Isopropyltoluols.

Ich wiederholte die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes, genau nach der Vorschrift von Widman verfahrend, und kann nur dessen Angaben bestätigen.

Aus 52 g Parabromisopropylbenzol, 47 g Methyljodid und 18 g Natrium erhielt ich ca. 10 g Kohlenwasserstoff, der bei 170—176° siedete. Durch Lösen desselben in Schwefelsäure und Darstellung

des Baryumsulfonates erhielt ich 16 g eines in schönen Blättern krystallisirenden Salzes, welches bei der Wasserbestimmung genau 3 Moleküle Wasser aufwies. Das in der Mutterlauge vorhandene Salz zeigte einen niedrigeren Wassergehalt. Die durch Eindampfen zuerst ausgeschiedene Menge enthielt 7.31 pCt. die dann folgende 6.83 pCt. Wasser, während 3 Moleküle 8.75 pCt. entsprechen.

Das aus dem reinen Baryumsulfonat des *p*-Isopropyltoluols dargestellte Sulfamid schmolz, wie Widman angiebt, bei 115—116^o und bildete aus Benzol krystallisirt grosse rechteckige Tafeln.

263. Richard Bader: Ueber symmetrische Benzoltridervate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Notiz ¹⁾, nach welcher es Lobry de Bruyn gelang, aus dem symmetrischen Trinitrobenzol durch Behandlung mit Natriummethylat das entsprechende Dinitroanisol und aus diesem das symmetrische, noch unbekanntes Dinitrophenol darzustellen. Seit längerer Zeit schon beschäftige ich mich gleichfalls mit dem Studium symmetrischer Benzoltridervate und suchte besonders auch das 1.3.5-Dinitrophenol zu erhalten. Ich schlug zu diesem Zwecke einen anderen Weg ein, als der niederländische Forscher, und möchte in Folgendem kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen.

Vor Allem erschien es mir wünschenswerth, eine Methode zu finden, nach welcher man leicht grössere Mengen des symmetrischen Dinitranilins darstellen könnte, da ich hoffen durfte, aus diesem sowohl das 1.3.5-Dinitrophenol, als auch noch eine Reihe anderer neuer Körper zu erhalten. Durch Behandlung seines Trinitrobenzols mit Schwefelammon in den verschiedensten Verhältnissen wollte es P. Hepp nicht gelingen, irgend erhebliche Mengen des gesuchten Dinitranilins zu gewinnen ²⁾.

Und doch eignet sich, wie ich gefunden habe, dieses bewährte Reductionsmittel vorzüglich auch in dem vorliegenden Falle. Man kann symmetrisches Dinitranilin leicht mit fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, Ref. 80.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 348.