

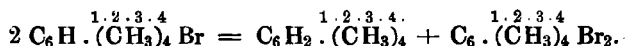
Das Bromprehnitol wird durch Schwefelsäure sehr schnell verändert, wenn man diese an einem warmen Ort (so dass es geschmolzen ist) unter häufigem Umschütteln einwirken lässt. Schon nach zweitägiger Einwirkung war kein Monobromprehnitol mehr vorhanden. Die stark nach schwefeliger Säure riechende Flüssigkeit, in der sich ein fester hochschmelzender Körper befand, wurde mit Eis versetzt, die dann filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedampft. Das erhaltene schwer lösliche Baryumsalz erwies sich als das der Prehnitolsulfonsäure. Nach Ueberführung in das Natriumsalz wurde das in Alkohol schwer lösliche, in Prismen krystallisirende Prehnitolsulfamid vom Schmelzpunkt 187° erhalten.

Der abfiltrirte ausgeschiedene Körper wurde aus toluolhaltigem Alkohol krystallisirt. Er bildete lange Nadeln, die übereinstimmend mit reinem Dibromprehnitol bei 210° schmolzen.

0.192 g gaben 0.2445 g Bromsilber = 0.1041 g Brom.

Berechnet für Dibromprehnitol	Gefunden
Br 54.8	54.2 pCt.

Nebenproducte waren kaum gebildet. Die Reaction verläuft also glatt so, dass 2 Moleküle Bromprehnitol unter dem Einfluss der Schwefelsäure 1 Molekül Prehnitol und 1 Molekül Dibromprehnitol liefern.



223. A. Töhl: Ueber die Umwandlung des Chlordurols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Reines Monochlordurol¹⁾ vom Schmelzpunkt 48° , welches constant bei 237 — 238° siedete, wurde der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei ca. 60° unter häufigem Durchschütteln ausgesetzt.

Schon gleich nachdem das Chlordurol geschmolzen war, entwickelte sich Salzsäure, so dass ein mit Silberlösung befeuchteter, in die Flasche gehaltener Glasstab sich mit einem ziemlich starken Niederschlag von Chlorsilber überzog. Diese Erscheinung verschwand jedoch bald wieder und es wurde fast alles angewendete Chlordurol unverändert wiedergewonnen.

¹⁾ Siehe vorletzte Mittheilung.

Als ich dann von Neuem Schwefelsäure einwirken liess, zeigte sich nach einigen Stunden ein ziemlich starker Geruch nach schwefeliger Säure. Aus der dunkler gefärbten Flüssigkeit hatte sich ein höher schmelzender Körper abgeschieden.

Es wurde nun Eis hinzugefügt und nach dem Abfiltriren des unlöslichen Körpers die in der Lösung befindliche Sulfonsäure in Form des Bariumsalzes isolirt.

Den ausgeschiedenen Körper hielt ich, eine Analogie in dem Verhalten des Chlordurols mit dem des Bromdurols¹⁾ vermuthend, für Dichlordurol.

Nach dem Umkrystallisiren zeigte sich jedoch, dass neben dem für Dichlordurol zu niedrigem Schmelzpunkte, auch der Chlorgehalt ein viel zu geringer war; dieser stimmte annähernd für Chlortetra- oder Chlorpentamethylbenzol.

Der Substanz haften Verunreinigungen, die eine Gelbfärbung und grünliche Fluorescenz der Lösungen bedingen, so an, dass eine Reindarstellung erst nach häufigem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang.

Aus Petroleumäther wurden schliesslich bei langsamer Ausscheidung derbe Prismen, sonst feine Nadeln enthalten, deren Schmelzpunkt wie bei dem von mir aus Pentamethylbenzol dargestellten Chlorpentamethylbenzol²⁾ bei 155° lag. Uebereinstimmend mit letzterem, war der Körper mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig; die destillirte lockere Masse schmolz ebenfalls bei 155°.

Auch die Analyse bestätigte die Identität mit Chlorpentamethylbenzol.

0.2234 g gaben 0.1740 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden
für Chlorpentamethylbenzol		
Chlor	19.45	19.27 pCt.

Die bei der Zerlegung des Chlordurols gebildete Sulfonsäure lieferte ein sehr schwer lösliches

Bariumsalz,

welches sich in kleinen, harten, glasglänzenden Krystallen abschied.

Nach dem Umkrystallisiren wurde es analysirt.

Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei 170—180°.

0.9902 g lufttrockenes Salz verloren 0.0294 g Wasser und lieferten 0.3756 g Bariumsulfat.

0.4595 g gaben 0.208 g Chlorsilber.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2839.

²⁾ Vorletzte Mittheilung.

Berechnet			
für Chlortrimethylbenzolsulfons. Barium			
(C ₉ H ₁₀ ClSO ₃) ₂ Ba + H ₂ O			
H ₂ O	2.90	Gefunden	2.97 pCt.
Ba	22.06		22.30 »
Cl	11.41		11.27 »

Das aus diesem Bariumsalz gewonnene

Natronsalz

scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in kleinen compacten Krystallen aus. Es enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

1.1093 g lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0.0398 g Wasser ab. Durch 1stündiges Erhitzen auf 170° erfolgte keine weitere Gewichtsabnahme.

Berechnet			
für C ₉ H ₁₀ .Cl.SO ₃ Na + $\frac{1}{2}$ H ₂ O			
H ₂ O	3.77	Gefunden	3.60 pCt.

Das Kalisalz

ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen.

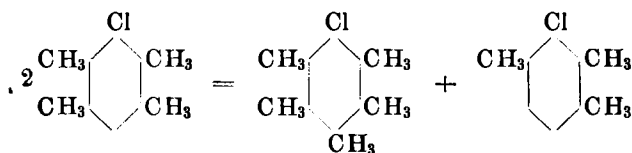
Es enthält 1 Molekül Wasser.

0.4760 g verloren bei 130° 0.0296 g Wasser.

Berechnet			
für C ₉ H ₁₀ .Cl.SO ₃ K + H ₂ O			
H ₂ O	6.20	Gefunden	6.34 pCt.

Aus dem Natronsalz wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° das bei 213° (uncorr.) siedende, auch in Kältemischung nicht erstarrende Chlortrimethylbenzol abgesprengt. Es lieferte ein bei 174° schmelzendes Dinitroderivat und dieses bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Base, welche die Reactionen der Orthodiamine zeigte. Es liegt also höchstwahrscheinlich das benachbarte Chlorpseudocumol¹⁾ C₆H₂.CH₃¹.Cl.CH₃³.CH₃⁴ vor.

Die von mir beobachtete Reaction der Schwefelsäure auf das Chlorduroil lässt sich folgendermaassen ausdrücken:



Die gebildeten Nebenproducte sind eine braune humusartige Substanz und eine kleine Menge einer (Sulfo-?) Säure, die ein leicht lösliches Bariumsalz bildet.

¹⁾ Ueber die verschiedenen Chlorderivate des Pseudocumols werde ich demnächst gemeinschaftlich mit Herrn Strobel berichten.

Während durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromdurol das Bromatom übertragen wird, ist es beim Chlordurol eine Methylgruppe, welche wandert. Letztere Reaction ist auch insofern von Interesse, als es überhaupt die erst beobachtete ist, bei welcher die umlagernde Wirkung der Schwefelsäure, trotz Anwesenheit eines Halogens nicht die Wanderung dieses, sondern die einer Alkylgruppe bedingt. Mit der Untersuchung des Verhaltens des mit dem Chlordurol isomeren Chlorprehnitols bin ich beschäftigt. Anführen möchte ich noch, dass die beschriebene Reaction auch herbeigeführt werden kann durch schnelles Erhitzen des Chlordurols mit concentrirter Schwefelsäure. Kühlt man dann sofort stark ab, so sind die Producte dieselben wie bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

224. A. Töhl und D. von Karchowski: Ueber das dem Durol analog constituirte Aethylpseudocumol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April).

Die eigenthümliche Wanderung von Methylgruppen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Durol hervorgerufen wird¹⁾, liess es von Interesse erscheinen, zu versuchen, ob ähnliche Umlagerungen noch stattfinden, wenn die Symmetrie der Verbindung durch Ersetzung einer Methylgruppe durch eine andere Seitenkette gestört wird.

Wir haben deshalb aus dem festen, bei 72—73° schmelzenden Brompseudocumol nach der Fittig'schen Reaction das



dargestellt. Durch mehrere Synthesen wurden 67 g des flüssigen, bei —20° noch nicht erstarrenden und bei 206—208° siedenden Kohlenwasserstoffes erhalten.

Elementaranalyse:

0.1372 g lieferten 0.4492 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	89.19	89.30 pCt.
H	10.81	11.07 »

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XIX, 1209.