

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.

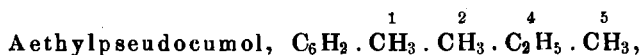
224. A. Töhl und D. von Karchowski: Ueber das dem Durol analog constituirte Aethylpseudocumol.

[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.

Die durch die Constitution des angewandten Brompseudocumols bedingte symmetrische Structur des Aethylpseudocumols wurde bestätigt durch die mittels Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gewonnene bei 148° schmelzende Durylsäure.

Das Dibromäthylpseudocumul, erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod, ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in in schönen Nadeln, die bei 218° schmelzen.

0.3472 g lieferten nach Carius 0.4244 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	52.28	52.02 pCt.

A. Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aethylpseudocumul.

30 g des Kohlenwasserstoffes wurden der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln ausgesetzt. Die Reaction verlief sehr langsam. Noch nach drei Wochen befanden sich einige Gramm des anscheinend nicht veränderten Oeles auf der Oberfläche der Schwefelsäurelösung. Letztere wurde nach Abhebung des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes mit Eis versetzt. Die dadurch ausgeschiedene krystallinische Masse löste sich vollständig in Wasser, enthielt also nicht einen festen Kohlenwasserstoff. (Beim Durol das Hexamethylbenzol.) Ein Hexaderivat war überhaupt nicht gebildet, denn die abgehobene Kohlenwasserstoffschicht ging bei der Destillation beim Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffes vollständig über. Es war also nur zu untersuchen, ob die Sulfonsäure (es zeigte sich bei der folgenden Prüfung, dass nur eine einzige gebildet war) sich von dem angewandten Aethylpseudocumul ableitete oder nicht.

Zur Reingewinnung der Sulfonsäure eignete sich wegen der Schwerlöslichkeit das



welches aus heisser Lösung in kleinen Blättchen sich abschied.

0.5965 g verloren bei 140—150° 0.0185 g Wasser.

0.4030 g wasserfreies Salz gaben 0.1598 g Bariumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.04	3.10 pCt.
Ba	23.18	23.30 "

Das aus dem Bariumsalz gewonnene Natronsalz lieferte mit Phosphorpentachlorid ein flüssiges Sulfochlorid und dieses mit concentrirtem Ammoniak

das Sulfamid,

welches aus verdünnter alkoholischer Lösung sich in zarten Nadeln ausschied, die bei 153° schmolzen.

Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffes wurde das aus dem Bariumsalz gewonnene Natronsalz mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. Das erhaltene Product destillirte wie der angewandte Kohlenwasserstoff zwischen $206-209^{\circ}$ über und gab übereinstimmend mit diesem ein in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat, welches bei $217-218^{\circ}$ schmolz. Der absolut sichere Nachweis der Identität beider Kohlenwasserstoffe konnte nicht erbracht werden, da die Reindarstellung der durch Oxydation des abgesprengten Kohlenwasserstoffes erhaltenen Säure wegen Mangels an Material nicht durchgeführt werden konnte. Das erhaltene Product schmolz bei $139-144^{\circ}$.

Mit Sicherheit ist also nur festgestellt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure ohne Bildung höherer oder niederer Kohlenwasserstoffe eine Sulfonsäure eines Aethyltrimethylbenzols aus dem Aethylpseudocumol entstanden ist. Höchst wahrscheinlich ist die Sulfonsäure ein Derivat des angewandten Kohlenwasserstoffes. Welche von den beiden möglichen Constitutionsformeln ihr dann zukommt, ist nicht festgestellt.

B. Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf das Aethylpseudocumol.

Um festzustellen, ob durch Schwefelsäurechlorhydrin dieselbe Sulfonsäure entsteht, wurden etwa 25 g Aethylpseudocumol in etwas mehr als die berechnete Menge Chlorsulfosäure eingetragen. Die Reaction verlief unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure. Nach langsamer Zersetzung des überschüssigen Schwefelsäurechlorhydrins durch Wasser wurde verdünnt und abfiltrirt. Bei der üblichen Verarbeitung der wässrigen Lösung auf das Bariumsalz der Sulfonsäure konnte nur eine ganz geringe Quantität desselben isolirt werden. Dagegen wurde durch Kochen des in Wasser unlöslichen Reactionproductes (Sulfon und Sulfochlorid) mit alkoholischem Kali eine beträchtliche Menge

Aethylpseudocumolsulfonsaures Kalium, $C_{11}H_{15}SO_3K + H_2O$.

erhalten. Es bildete, aus Wasser umkrystallisirt, glänzende Blätter.

1.1270 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0694 g Wasser.

	Ber. für 1 Molekül	Gefunden
H_2O	6.44	6.15 pCt.

Das aus der wässrigen Sulfonsäurelösung gewonnene

Aethylpseudocumolsulfonsaure Barium,
 $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 3H_2O$,

ist auch in heissem Wasser schwer löslich und bildet kleine Blättchen.

0.5750 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0.0495 g Wasser.

0.5255 g wasserfreies Salz lieferten 0.2096 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8.37	8.66 pCt.
Ba	23.18	23.42 »

Während also das mit Schwefelsäure dargestellte Bariumsalz nur 1 Molekül Wasser enthält, weist dieses 3 Moleküle Wasser auf.

Die Verschiedenheit der beiden Sulfonsäuren gab sich auch zu erkennen durch den Vergleich der Sulfamide.

Das Bariumsalz mit 3 Molekülen Wasser lieferte auf die bekannte Weise ein schon bei 86° schmelzendes Sulfamid, welches aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadelchen krystallisirte.

Wenn es sich bestätigt, was ziemlich sicher erscheint, dass das Aethylpseudocumol bei beiden Methoden der Sulfonirung keine Umlagerung erlitten hat, so lässt sich also leicht nach Belieben die eine oder die andere der beiden möglichen Sulfonsäuren gewinnen, je nachdem man concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin verwendet.

225. A. Töhl und A. Geyger: Ueber das symmetrische und das unsymmetrische Aethylmetaxylole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Die Untersuchung der zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles führte Jacobsen¹⁾ zu der Darstellung einiger Aethylmethylbenzole. Seine Mittheilungen über die aus den gewöhnlichen Monobromderivaten der drei Xylole durch die Fittig'sche Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden dann durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Stahl²⁾ ergänzt, der auch auf dem Wege der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Metaxylole neben dem unsymmetrischen Aethylmetaxylole die symmetrische Verbindung erhielt. Schliesslich wurden von Uhlhorn³⁾ in den Producten der Destillation von Campher mit Chlorzink Aethylxylole aufgefunden.

Da die Angaben Stahl's über den symmetrischen Kohlenwasserstoff nur spärliche sind, haben wir die von Stahl ausgeführte Reac-

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XIX, 2515.

²⁾ Stahl, diese Berichte XXIII, 988.

³⁾ Uhlhorn, diese Berichte XXIII, 2346.