

können, denn bei dem Versuch, die Sulfogruppe durch Erhitzen der Säure mit starker Salzsäure im Rohr abzusprengen, trat immer Abscheidung von Jod ein.

Da bei der Umwandlung des Dijodxylois in Tetrajodxylois und Dijodxyloisulfonsäure noch jodärmere resp. jodfreie Producte erwartet werden mussten, so wurde die Schwefelsäurelösung, aus der die Dijodxyloisulfonsäure abgetrennt war, nach dem Verdünnen mit Baryumcarbonat gesättigt, und das im Filtrat vom schwefelsauren Baryum befindliche Salz auf bekannte Weise in das Sulfamid übergeführt. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol schmolz dieses bei 167°. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisiren des Körpers auf 173° erhöht werden, während die Mutterlauge niedriger schmelzende Producte enthält. Es konnte danach vermuthet werden, dass hier ein Gemenge von dem bei 176° schmelzenden Monojodmetaxyloisulfamid und dem bei 137° schmelzenden Xyloisulfamid vorlag. Dieses festzustellen, war leider bei der zur Verfügung stehenden zu geringen Menge nicht möglich.

Sollte sich diese Ansicht aber bestätigen, so wäre dadurch eine Analogie zwischen der Einwirkung der Schwefelsäure auf das symmetrische Tetramethylbenzol (Durol)<sup>1)</sup> und der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das symmetrische Dijodxylois erwiesen. Dem aus dem Durol entstehenden Hexamethylbenzol würde entsprechen das Tetrajodxylois, der Prehnitolsulfonsäure die Dijodxyloisulfonsäure, der Pseudocumolsulfonsäure die Monojodxyloisulfonsäure. Letztere würde wohl zum Theil die oben erwähnte Umwandlung in Dijodxylois und Xyloisulfonsäure erfahren. Durch diesen Vergleich würde für die oben beschriebene Dijodxyloisulfonsäure sich die Ableitung von dem benachbarten Dijodxylois als wahrscheinlich ergeben.

## 221. A. Töhl und A. Müller: Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Wie Jacobsen<sup>2)</sup> nachwies, wird das symmetrische Brompseudocumol durch kalte, schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumols übergeführt, während nach einer Mittheilung von Kürzel<sup>3)</sup> aus dem symmetrischen Jodpseudocumol durch conc. Schwefelsäure neben zwei isomeren Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1209.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1581.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1586.

jodpseudocumolen die symmetrische Pseudocumolsulfosäure und eine Jodpseudocumolsulfonsäure erhalten wurde. Es ist darauf im hiesigen Laboratorium auch das Verhalten des festen symmetrischen Chlorpseudocumols<sup>1)</sup> untersucht worden, und es hat sich herausgestellt, dass dieses, allerdings erst nach wochenlanger Behandlung, mit rauchender Schwefelsäure in zwei Sulfonsäuren übergeführt wird, die sich nicht von dem angewandten festen Chlorpseudocumol ableiten, sondern beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr ein flüssiges Chlortrimethylbenzol liefern.

Da also beim Jod-, beim Brom- und beim Chlorpseudocumol durch Schwefelsäure Uebertragung der Halogenatome, resp. Umlagerung der angewandten Producte stattfindet, haben wir auch das zuerst von Wallach und Heusler<sup>2)</sup> dargestellte symmetrische Fluorpseudocumol in dieser Richtung geprüft.

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorpseudocumol.

Die Erwartung, dass das Fluorpseudocumol durch Schwefelsäure wohl keine Umlagerung erleiden würde, da schon das entsprechende Chlorderivat nur schwierig umgewandelt wird, hat sich bestätigt.

Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure löst sich das Fluorpseudocumol leicht auf, und durch Eis kann die Sulfonsäure ausgeschieden werden. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und wird beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 115–116° erhalten. Auch bei langer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure (die Lösung von Fluorpseudocumol in conc. Schwefelsäure wurde 3 Monate sich selbst überlassen), ebenso durch Anwendung schwach rauchender Schwefelsäure wird nur diese Sulfonsäure erhalten. Die Stellung der Sulfogruppe in derselben ist nicht ermittelt.

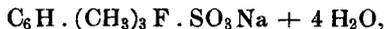
#### Fluorpseudocumolsulfonsaures Baryum,



ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich aus der heissen Lösung in warzenförmigen Gebilden ab. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  3.1, Ba 23.99.  
Gef. » » 3.4, » 23.89.

#### Fluorpseudocumolsulfonsaures Natrium,



krystallisirt in Blättern, die bei 150° vier Moleküle Wasser verlieren.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  30.00, Na 9.59.  
Gef. » » 29.75, » 9.95.

<sup>1)</sup> Franke, Dissertation, Rostock.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, 231.

Aus dem durch Phosphorpentachlorid aus dem Natriumsalz dargestellten

Fluorpseudocumolsulfochlorid,

welches aus Benzol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 36—37° krystallisirt, wurde das

Fluorpseudocumolsulfamid,  $C_6H(CH_3)_3F \cdot SO_2NH_2$ , gewonnen. Es scheidet sich aus Alkohol in Nadeln ab, die bei 174° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.44.

Gef. » » 6.54.

Wenn also das Fluorpseudocumol als symmetrisches Tetraderivat des Benzols durch Schwefelsäure unter jeder Bedingung glatt sulfonirt wurde, ohne Umwandlungen wie das Chlor-, Brom- und Jodpseudocumol zu erfahren, so lag die Vermuthung nahe, dass durch weitere Ersetzung eines Wasserstoffatoms, etwa durch Halogene, Körper entstehen würden, die sich der Schwefelsäure gegenüber ähnlich den Mono-Substitutionsproducten des Durols verhielten. Es wurden deshalb Chlor-, Brom- und Jodfluorpseudocumol dargestellt.

Gewinnung von Chlorfluorpseudocumol.

In reines, mit etwas Jod versetztes Fluorpseudocumol wurde trocknes Chlor eingeleitet, bis die Ausscheidung eines festen Körpers begann.

Es zeigte sich, dass das ausgeschiedene Product das

Dichlorfluorpseudocumol,  $C_6(CH_3)_3F \cdot Cl_2$ ,

war. Es konnte nach dem Abdestilliren der Flüssigkeit durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 150° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 34.29.

Gef. » » 34.62.

Das flüssige, zwischen 205 und 210° destillirende Chlorproduct, welches bei der Analyse wegen der Verunreinigung mit festem Dichlorderivat einen für Monochlorfluorpseudocumol etwas zu hohen Chlorgehalt ergab, wurde zur Reingewinnung mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfonirt. Aus einem Theil des öligen Sulfochlorids wurde das

Chlorfluorpseudocumolsulfamid,  $C_6(CH_3)_3F \cdot ClSO_2NH_2$ , als eine aus Alkohol in gelblichen, bei 171° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 5.56.

Gef. » » 5.73.

Die Hauptmenge des Sulfochlorids wurde in das  
Chlorfluorpseudocumolsulfonsäure Natrium,  
 $C_6(CH_3)_3F \cdot Cl \cdot SO_3Na + H_2O$ ,

übergeführt. Dieses ist verhältnissmässig schwer löslich in Wasser und bildet Blätter mit einem Molekül Wasser.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  6.2, Na 8.38,  
Gef. » » 6.38, » 8.53.

Aus dem reinen Natriumsalz wurde das

Chlorfluorpseudocumol,  $C_6H(CH_3)_3FCl$ ,

durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180^0$  abgesprengt. Es ist eine bei  $205^0$  siedende beim Abkühlen erstarrende Flüssigkeit. Die Stellung des Chloratoms ist nicht ermittelt.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chlorfluorpseudocumol.

Das auf die beschriebene Art dargestellte, von Dichlorderivat freie Chlorfluorpseudocumol löst sich in conc. Schwefelsäure allmählich auf und bildet glatt die Sulfonsäure. Während auch lange dauernde Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte nicht zu anderen Umsetzungen führt, wird durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf  $100^0$  allmählich die Ausscheidung eines festen Körpers, wenn auch in geringer Menge bewirkt.

Lässt man aber rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist die Ausscheidung eine reichlichere. Nach einigen Tagen der Einwirkung wurde mit so viel Eis versetzt, dass sich auch die gebildete Sulfonsäure ausschied. Es wurde abfiltrirt und durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser neben der wässrigen Sulfonsäurelösung das feste Product erhalten, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren als das

Dichlorfluorpseudocumol

erkannt wurde. Es bildete seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $149^0$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 34.05.  
Gef. » » 32.65.

Das Deficit an Chlor erklärt sich durch Verunreinigung des Körpers mit Nebenproducten, die wegen der verhältnissmässig geringen Menge Substanz nicht vollständig entfernt werden konnten.

Die wässrige Sulfonsäurelösung wurde in das Natriumsalz, welches in Blättern krystallisirte, und dann in das Sulfamid übergeführt. Es zeigte sich, dass die

Fluorpseudocumolsulfonsäure

vorlag. Das Sulfamid schmolz bei  $174^0$ .

Die Reaction war also so verlaufen, dass aus 2 Molekülen Chlorfluorpseudocumol durch Schwefelsäure je 1 Molekül Dichlorfluorpseudocumol und 1 Molekül Fluorpseudocumolsulfonsäure gebildet waren.

Die

Gewinnung des Bromfluorpseudocumols geschah analog der des Chlorproductes. Neben dem

Dibromfluorpseudocumol,  $C_6(CH_3)_3FBr_2$ , welches aus Alkohol in schönen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei  $143-144^{\circ}$  schmelzen,

Analyse: Ber. Procente: Br 54.05.

Gef. » » 54.13.

wurde ein flüssiges, bei  $225-230^{\circ}$  übergehendes Product erhalten, welches zur Reinigung, wie beim Chlorfluorpseudocumol mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfonirt wurde.

Bromfluorpseudocumolsulfonsaures Natrium,



krystallisirt in Blättern, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  10.68, Na 7.21.

Gef. » » 10.71, » 7.38.

Bromfluorpseudocumolsulfamid,  $C_6(CH_3)_3FBrSO_2NH_2$ , bildet feine verfilzte Nadeln, die bei  $149^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.73.

Gef. » » 4.85.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bromfluorpseudocumol.

Das aus dem reinen Natriumsalz abgesprengte Bromfluorpseudocumol zeigte bei längerer Einwirkung der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure bei Zimmertemperatur dieselbe Umwandlung wie das Chlorproduct. Der von der concentrirten Schwefelsäure-Lösung getrennte Körper erwies sich als

Dibromfluorpseudocumol.

Nach dem Krystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt  $143-144^{\circ}$ .

Wie bei dem durch analoge Reaction erhaltenen Dichlorfluorpseudocumol wurde auch hier, da eine völlige Reindarstellung nicht gelang, der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden.

Analyse: Ber. Procente: Br 54.05.

» » » 52.29.

Aus der von dem rohen Dibromderivat abgesaugten Schwefelsäure-Lösung wurde durch Eis die

### Fluorpseudocumolsulfonsäure

in der charakteristischen, gallertartig erscheinenden Form gefällt und an ihrem Natriumsalz, sowie an dem bei  $174^{\circ}$  schmelzenden Sulfamid erkannt.

Die Darstellung von Jodfluorpseudocumol wurde auf die bekannte Weise aus dem Fluorpseudocumidin versucht. Um dieses zu gewinnen, wurde das

### Nitrofluorpseudocumol

durch langsames Eintragen von Fluorpseudocumol in ein Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure dargestellt.

Es wurde aus der Salpetersäure-Lösung durch Wasser ausgeschieden und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Es ist ein eigenthümlich riechendes dickflüssiges Oel, welches bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirt und beim Abkühlen auf  $+5^{\circ}$  krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute ist nur eine geringe. Ausser harzigen Nebenproducten wurden beobachtet eine in Alkalien sich mit intensiv rother Farbe lösende Nitrosäure (?) und das

### Dinitrofluorpseudocumol,

welches man bei Anwendung von nur rauchender Salpetersäure in überwiegender Menge als eine aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln krystallisirende zwischen  $74$  und  $76^{\circ}$  schmelzende Substanz erhält.

Das aus dem Mononitroproduct durch Eisen und Essigsäure gebildete

### Fluorpseudocumidin, $C_6H_3(CH_3)_3FNH_2$ ,

wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt. Es bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die beim Abkühlen bis unter  $0^{\circ}$  nicht erstarrte und sich leicht in verdünnten Säuren löste.

Das oxalsaurer Salz ist so schwer löslich, dass es sich durch Fällung erhalten lässt. Es krystallisirt aus heissem Wasser sehr gut in Nadeln. Das Acetylderivat bildet farblose bei  $118^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

### Das Jodfluorpseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3FJ$

wurde durch Diazotirung des Amins in salzsaurer Lösung und Zersetzung des Diazosalzes mit Jodkalium erhalten. Es bildete ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches durch Abkühlen auf  $0^{\circ}$  nicht erstarrte. Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet es sofort unter Abscheidung von Jod Zersetzung. Die dabei gebildeten Producte konnten wegen Mangels an Material nicht isolirt werden.