

So haben wir nur aus Aceton dargestelltes innerhalb eines Grades siedendes Mesitylen verarbeitet, welches ein sicher reines Monobromderivat lieferte. Verschiedene käufliche, aus Steinkohlentheerölen gewonnene Mesitylenpräparate enthielten bei genauer Prüfung grössere Mengen von Pseudocumol neben noch anderen Verunreinigungen.

Im Anschluss an die obige Untersuchung beabsichtigen wir auch noch weitere Bromverbindungen, wie das Brompseudocumol, das Dibromesitylen u. s. f. der Einwirkung von Natrium zu unterwerfen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. August 1894.

#### 466. Harry Ingle: Ueber Paradiacetylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 14. August.)

A. von Baeyer beobachtete vor einiger Zeit<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ein Körper entsteht, welcher beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure ein Diketon — das *p*-Diacetylbenzol — liefert. Da letzteres zu dem noch unbekanntem und wegen seiner Beziehungen zu den Terpentinölen interessanten doppelten Styrol — dem *p*-Divinylbenzol — führen musste, veranlasste er mich, das Diacetylbenzol zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, deren erste Resultate hier in summarischer Weise mitgeteilt werden sollen, während die ausführliche Publication an einem andern Orte stattfinden wird.

#### Terephtalylmalonsäureester.

Behandelt man Dinatriummalonsäureester mit einem Molekül Terephtalylchlorid, so bildet sich der Terephtalylmalonsäureester in fast quantitativer Menge. Dieser Ester krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln, die bei 110° schmelzen und die Zusammensetzung  $C_6H_4[COCH(CO_2C_2H_5)_2]_2$  besitzen. Die Analyse ergab für die Formel  $C_{22}H_{26}O_{10}$

Ber. Procente: C 58.67, H 5.78.

Gef. » » 58.48, » 5.83.

Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid kirschroth, löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unverändert auf, erleidet aber bei längerem Stehen in alkalischer Lösung Säurespaltung, indem Terephtalsäure zurückgebildet wird.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dagegen theilweise Ketonspaltung ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1039.

*p*-Diacetylbenzol.

Kocht man Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz, so wird er nach ein- bis zweitägigem Kochen in Diacetylbenzol, Acetylbenzoësäure und Terephtalsäure gespalten, und zwar lieferten 10 g Terephtalylchlorid etwa 2–3 g Diacetylbenzol, 3 g Acetylbenzoësäure und 2 g Terephtalsäure.

Das *p*-Diacetylbenzol krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, das Licht stark brechenden Prismen, die bei 114° schmelzen. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_4(COCH_3)_2$ . Die Analyse ergab für die Formel  $C_{10}H_{10}O_2$

Ber. Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.95, » 6.26.

Der Körper färbt sich mit Eisenchlorid nicht, liefert eine krystallisirende Natriumbisulfidverbindung, ein bei 182° schmelzendes und in goldgelben Nadelchen krystallisirendes Hydrazon, sowie ein in weissen Nadelchen krystallisirendes und bei 240° unter Zersetzung schmelzendes Dioxim. Letzteres enthielt 14.48 pCt. Stickstoff; ber. 14.55 pCt. Stickstoff.

Die neben dem Diketon durch theilweise Keton- und theilweise Säurespaltung erhaltene Acetylbenzoësäure ist identisch mit der von Richard Meyer<sup>1)</sup> und Ahrens<sup>2)</sup> erhaltenen Substanz. Dieselbe schmilzt nach der Sublimation bei 205°, während Meyer und Ahrens den Schmelzpunkt 200° angeben.

Der Schmelzpunkt des Methyläthers wurde bei 91° gefunden.

Das Phenylhydrazon stellt goldgelbe Blättchen dar, die bei 235° schmelzen, das Oxim bei 254° schmelzende Blättchen.

Paradi- $\alpha$ -oxäthylbenzol.

Dieser Alkohol wird durch Reduction einer wässrigen Lösung des Diacetylbenzols mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom und bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Er bildet ein dickflüssiges Oel, welches Anfangs süß, nachher bitter schmeckt und in Wasser, sowie in Alkohol löslich ist. Unter gewöhnlichem Druck kann er nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Permanganat wirkt in der Kälte nicht ein und giebt in der Wärme damit Terephtalsäure. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_4[CH(OH)CH_3]_2$ . Die Analyse ergab für die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$

Ber. Procente: C 71.43, H 8.34.

Gef. » » 71.32, » 8.25.

Para- $\alpha$ -Bromäthyl- $\alpha$ -Oxäthylbenzol.

Versetzt man eine Lösung des Alkohols in wenig Eisessig mit einer bei 15° gesättigten wässrigen Bromwasserstoffsäure und lässt

1) Ann. d. Chem. 219, 259.

2) Diese Berichte 20, 2955.

einige Zeit stehen, so kann man der Flüssigkeit durch Aether das in weissen Nadelchen krystallisirende und bei  $136^{\circ}$  schmelzende intermediäre Monobromid entziehen. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_4 \begin{matrix} < CH(OH)CH_3 \\ CHBrCH_3 \end{matrix}$ . Die Analyse ergab für die Formel  $C_{10}H_{13}BrO$

Ber. Procente: Br 34.96.  
Gef. » » 35.36.

#### Paradi- $\alpha$ -bromäthylbenzol.

Lässt man den Alkohol dagegen mit bei  $0^{\circ}$  gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte stehen, so scheiden sich schon nach 20 Stunden Krystalle des Dibromids ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von  $112^{\circ}$ . Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_6H_4(CHBrCH_3)_2$ . Die Analyse ergab für die Formel  $C_{10}H_{12}Br_2$

Ber. Procente: Br 54.74.  
Gef. » » 54.35.

#### Paradivinylnbenzol.

Destillirt man das Dibromid mit Chinolin bei etwa 10 mm Druck, so geht das Divinylnbenzol mit dem Chinolin zugleich über und kann dem letzteren durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entzogen werden. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt einen Petroleum ähnlichen Geruch und verharzt beim Versuch, ihn bei gewöhnlichem Druck zu destilliren, fast vollständig. Der Siedepunkt scheint bei etwa  $180^{\circ}$  zu liegen. Unter diesen Umständen wurde darauf verzichtet, den Kohlenwasserstoff zu analysiren, dessen Zusammensetzung durch die Bildung eines Tetrabromides ohnehin festgestellt ist.

#### Tetrabromid des *p*-Divinylnbenzols.

Beim Bromiren in Chloroformlösung erhält man ein Tetrabromid, welches, aus Aether umkrystallisirt, bei  $156.5^{\circ}$  schmolz. Die Analyse ergab für die Formel  $C_{10}H_{10}Br_4$

Ber. Procente: Br 71.05.  
Gef. » » 71.13.

Ein weiterer Beweis dafür, dass der eben beschriebene Kohlenwasserstoff das Divinylnbenzol ist, wurde durch die Ueberführung desselben in das ursprüngliche aus dem Acetonalkohol erhaltene Dibromid erbracht.

#### Dihydrobromid des Divinylnbenzols, identisch mit Paradi- $\alpha$ -Bromäthylbenzol.

Lässt man eine Lösung des Divinylnbenzols in Eisessig-Bromwasserstoff stehen, so scheiden sich Krystalle aus, die bei  $110-112^{\circ}$

schmelzen und sich ganz wie das oben beschriebene Dibromid verhalten. Die Analyse stimmte auch für die Formel  $C_{10}H_{12}Br_2$

Ber. Procente: Br 54.74.  
Gef. » » 54.60.

Ein krystallisirendes Nitrosochlorid oder Nitrosit des Divinylbenzols konnte nicht erhalten werden.

#### 467. A. Hantzsch und H. Freese: Schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen und deren Farbenreactionen.

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem V. Meyer den Schwefelgehalt des Theer-Benzols nachgewiesen und die bis dahin als typische Benzol-Reaction angesehene Indophenin-Probe auf den schwefelhaltigen Begleiter des Benzols zurückgeführt hatte, erschien es kaum möglich, dass sich auf nächstliegendem Gebiete ein zweites, völlig analoges Beispiel dafür werde auffinden lassen, dass eine angebliche Reaction auf eine der technisch wichtigsten Substanzen derselben überhaupt gar nicht eigenthümlich ist, sondern dass sie einem sie fast stets begleitenden, wenn auch immer nur in minimalen Mengen vorhandenen, ihr sehr ähnlichen Körper zukommt. Trotzdem ist dieser Fall eingetreten.

Das chemisch reine Anilin zeigt nicht die für dasselbe angeblich typische Chlorkalk-Reaction. Das käufliche, aus Theer-Benzol gewonnene Anilin enthält aber Spuren einer schwefelhaltigen Verbindung. Dieser schwefelhaltige Begleiter des Anilins ist demselben chemisch überaus ähnlich und deshalb nur schwer zu entfernen, veranlasst aber die sogenannte Chlorkalk-Reaction des Anilins. Man wird deshalb wohl nicht fehl gehen, wenn man diese, bisher noch nicht isolirte Substanz als Amidothiophen anspricht. Dasselbe wie für das Anilin gilt auch für mehrere andere aromatische Basen; vor allem für das käufliche Paramidophenol<sup>1)</sup>.

Zu diesem merkwürdigen Resultat wurden wir durch eine zum Theil zufällige und unerwartete Beobachtung geführt. Sie ist ebenfalls

<sup>1)</sup> Das zu der Entdeckung dieser Thatsache dienende Paramidophenol war von Kahlbaum bezogen. Hr. Dr. Bannow hatte die Freundlichkeit, mir auf meine Anfrage nach der Herkunft dieses Präparates mitzutheilen, dass es auf die übliche Weise aus Phenol durch Nitriren und Amidiren hergestellt war; sowie »dass dieses Phenol aus dem Theer stammte und nicht etwa das auch im Handel vorkommende synthetische Product war«.